Série A, nº 3975.
Nº d'ordre : 4826.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel JOZEFOWICZ

1re *THÈSE.* — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PRÉPARATION ET DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PARAPOLYPHÉNYLÈNES. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 octobre 1962 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER, *Président.*
MAGAT, COLLONGUES. } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, rue Fulbert, 9

1963

Série A, nº 3975.
Nº d'ordre : 4826.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel JOZEFOWICZ

1re *THÈSE.* — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PRÉPARATION ET DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES PARAPOLYPHÉNYLÈNES. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 octobre 1962 devant la Commission d'examen

MM. CHAMPETIER, *Président.*
MAGAT, COLLONGUES. } *Examinateurs.*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, rue Fulbert, 9

1963

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÈ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supér.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie vég. (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN.....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie vég. (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique exp. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL.....	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J. P. MATHIEU	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physiques mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie.
DEVILLIERS	T	Anatomie et Histologie comp.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD.....	T	Géographie phys. et Géologie dynam.
GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Tech. mathém. de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT....	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET.....	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY ...	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX.....	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.....	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Phisiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie vég. BMPV.
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN.....	T	Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT.....	T	Évolution des êtres org.
PANNETIER	T	Chimie gébérale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radio-activité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chimie.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biol. vég. S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Phys. fondamentale des hautes Énergies (Orsay).
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL.....	T	Physique des solides (Ors).
M. JULIA		Études des moléculaires naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).

Magat		Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle Quintin	T	Électrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiol. vég. BMPV (Orsay).
Guérin	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
Chatelet M.	T	Chimie (P.C.B.).
Jean.....	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique S.P.C.N.
Michel L.		Phys. théor. des hautes Énergies (Orsay).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein.....	T	Électronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des nadioéléments (Orsay).
Mme Couture	T	Thermodynamique et Méc. physique.
Ellenberger	T	Géologie appliquée sur le territoire.
Franc		Biol. animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Physiologie générale.
Acher		Chimie biol. (Orsay).
Baudoin		Biologie animale P.C.B.
Beaumont		Biologie animale S.P.C.N.
Blamont	T	Géophysique Ionosphère.
Bourreau		Botanique.
Curie D.		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga ...		Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des probabilités.
Cailleux.....		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appl. à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle Fourcroy ...		Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet -		
Bruhat	T	Méc. analytique et méc. céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck.....	T	Mécan. phys. et expérim.
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques MPC (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie phys. et Géol. dynamique.
Comolet	T	Mécaniques des fluides.
Corabœuf		Physiologie animale.
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale P.C.B.
Jullien J.		Chimie P.C.B.
Malgrange.....	T	Tech. math. de la phys.
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre ..		Physique ENS (Orsay).
Chevaugeon.....	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Mathématiques (Orsay).
Samuel	T	Mathématiques ENS féminine.
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry.....	T	Mécaniques céleste.

Secrétaire général. .....R. Poullain.

A MA MÈRE

A Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,
DIRECTEUR HONORAIRE DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

En témoignage de ma respectueuse admiration.

A MA FEMME

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de l'ESPCI, sous la direction de M. le Professeur G. CHAMPETIER. Je le remercie pour ses encouragements constants et lui exprime ma gratitude pour sa grande bienveillance.

Que M. R. BUVET, Chef de Travaux à l'ESPCI trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long de ces recherches.

Je tiens également à remercier vivement MM. M. MAGAT et COLLONGUES Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris pour avoir bien voulu faire partie de mon jury de Thèse.

Mes remerciements vont enfin à tout mes Camarades de Laboratoire pour l'appui amical qu'ils m'ont apporté.

I. — Introduction.

L'étude de la conductivité des matériaux organiques a commencé au début du siècle, à la suite de la découverte, en 1906, par Pocchettino (1) de la photoconductivité de l'anthracène. A cette époque, dans l'impossibilité d'interpréter correctement le phénomène, les chercheurs abandonnèrent rapidement ce domaine d'étude, et la parution de publications sur ce sujet cessa peu avant la première guerre mondiale.

Il fallut attendre vingt ans pour que de nouvelles recherches soient entreprises, portant sur l'étude de la conductivité des colorants, dans le but principal d'élucider le rôle joué par ces produits dans la sensibilisation des émulsions photographiques.

Toutefois, ces études n'ont pris une grande ampleur qu'à la suite de la mise en évidence par Szent-Gyorgyi (2) d'une photoconductivité dans certaines protéines teintes. Cette découverte semblait devoir confirmer l'hypothèse, émise en 1941, par ce même auteur, selon laquelle le transfert de molécule à molécule des électrons π pouvait jouer un rôle fondamental dans l'évolution des propriétés de la matière vivante. Un grand nombre de travaux sont apparus depuis, et récemment des mises au point autorisées de ce sujet ont été publiées par Garrett (3) et Inokuchi et Akamatu (4).

Pour ce qui concerne les matériaux polymères, ce n'est qu'en 1955 que fut formulée pour la première fois, par Winslow, Baker et Yager (5, 6) l'hypothèse de l'existence de propriétés de conductivité importantes dans les polymères de degré de conjugaison élevé.

Depuis lors, les recherches poursuivies en ce sens permettent de concevoir que l'augmentation de la conductivité de tels matériaux puisse être fonction de deux facteurs; le degré de conjugaison des molécules et les interactions moléculaires.

Si l'on admet, en effet, que la théorie des bandes, solidement établie dans le cas des matériaux atomiques et cristallins, soit applicable au cas des matériaux moléculaires et amorphes et même aux composés macromoléculaires, on peut considérer à la suite des travaux de Eley et Parfitt (7), Bayliss (8), Sirkin et Dyatkina (9), et Wolkenstein (10), que l'augmentation du nombre des électrons π délocalisés dans l'ensemble d'une molécule entièrement constituée de doubles liaisons conjuguées, (défini comme étant le degré de conjugaison de la molécule) conduit à un rapprochement des niveaux d'énergie électronique de celle-ci. Ceci se traduit, dans le matériau constitué par la juxtaposition de telles molécules, par une diminution de l'énergie d'excitation des électrons π pour le passage du plus haut niveau occupé à 0 °K au plus bas niveau libre permis. Il en découle que les matériaux de degré de conjugaison élevé seraient susceptibles de présenter des conductivités élevées.

Mais, sauf dans le cas de matériaux polymères constitués d'une seule chaîne macromoléculaire, la largeur de la bande interdite et donc la conductivité sont également fonction de l'ordre de grandeur des interactions moléculaires; cette bande est d'autant plus étroite et la conductivité d'autant plus élevée, que les interactions moléculaires sont plus fortes.

Une remarque particulière s'impose, qui concerne les polymères à chaîne très longue, entièrement constituée de doubles liaisons conjuguées: si l'on pouvait réaliser des branchements sans résistance électrique aux extrémités d'une telle chaîne, celle-ci se comporterait sans doute du point de vue de la conductivité comme un conducteur métallique. Le fait que la graphite présente des propriétés de conductivité de type métallique vient à l'appui de cette remarque (3).

Il semble donc qu'une des possibilités de réaliser des matériaux organiques dotés de conductivités élevées, soit de faire la synthèse de composés macromoléculaires éventuellement tridimensionnels, dont la structure intramoléculaire serait constituée par un réseau de doubles liaisons conjuguées.

Nous avons tenté de mettre au point la synthèse d'un tel matériau, de nature aussi bien définie que possible, afin d'étudier l'apparition éventuelle de conductivités notables, en relation avec l'évolution de la structure des composés.

A cette fin, nous nous sommes adressés aux parapolyphénylènes, qui, outre le fait qu'ils possèdent une structure électronique que l'on sait conjuguée (11, 12, 13, 14, 15) présentent une grande stabilité thermique, ainsi qu'une grande inertie vis-à-vis des agents chimiques courants, ce qui rend leur manipulation aisée.

Afin d'être en mesure de porter un jugement sûr à propos de la relation entre propriétés physiques et structure de ces composés, nous avons attaché une importance prépondérante à l'établissement de la structure des matériaux obtenus, et ceci en premier lieu par les méthodes spectrophotométriques.

Dans la relation de notre travail, nous conservons l'ordre suivi au cours de celui-ci et nous décrirons successivement :

— la synthèse de matériaux parapolyphényléniques;
— les méthodes de caractérisation mises au point ;
— les résultats obtenus par l'analyse des produits résultant de la préparation;
— les propriétés physiques et notamment électriques de ces matériaux.

L'ordre de grandeur de la conductivité mise en évidence restant cependant faible, nous présenterons quelques tentatives effectuées dans le but d'obtenir des matériaux dérivés de conductivité plus élevée.

Préalablement à toute relation de notre travail, nous en examinerons la position dans l'ensemble des recherches effectuées portant sur l'obtention de matériaux macromoléculaires semi-conducteurs.

II — Composés macromoléculaires semi-conducteurs.

Étude critique des données antérieures

De l'ensemble des résultats publiés concernant la semi-conductivité des polymères, il ressort que celle-ci dépend d'autres paramètres que le degré de conjugaison, la nature et l'ordre de grandeur des interactions moléculaires. La conductivité varie en effet avec la nature du système conjugué, la nature et le degré de conjugaison des groupements latéraux, l'état physique du polymère. En particulier, la présence dans la chaîne conjuguée de groupements hétéro-

atomiques participant à la conjugaison produit des variations importantes de la conductivité.

Dans cet exposé, nous avons classé les données publiées en fonction de la nature de la chaîne polymère conjuguée. Nous passerons donc successivement en revue les résultats des observations portant sur les systèmes conjugués acycliques, puis hétérocycliques, et homocycliques. Nous aboutirons ainsi à l'examen des travaux publiés sur les parapolyphénylènes auxquels nous nous attacherons particulièrement.

Polymères acycliques conjugués (Polyvinylènes et dérivés).

La préparation des polyvinylènes et de leurs dérivés peut être réalisée par polycondensation ou par création de doubles liaisons conjuguées dans un polymère possédant le squelette saturé correspondant.

Les méthodes opérant par polymérisation partent de l'acétylène ou de ses dérivés alkylés ou arylés, et opèrent soit par voie thermique ou radiochimique (16), soit par voie catalytique en présence de catalyseurs complexes : bromure de phényle magnésium et chlorure ferrique (17, 18) ou trialkyle aluminium et trichlorure de titane (19, 20).

La polycondensation utilisée pour la préparation d'oligomères polyvinyléniques s'apparente à une polycrotonisation (21).

Enfin, la création de doubles liaisons conjuguées dans un squelette résulte en particulier de l'élimination intramoléculaire d'hydracides halogénés dans un polymère halogéné tel que le chlorure ou le bromure de polyvinyle (22, 23, 24). Elle peut également se faire par élimination intramoléculaire d'eau ou d'alcool, par chauffage ou photolyse d'un polymère tel que les alcools ou les esters-polyvinyliques (25).

Les polymères obtenus par ces méthodes possèdent un degré de polymérisation faible, leur couleur varie du jaune au noir selon le mode de préparation et la masse moléculaire des produits considérés.

Les produits dont la masse moléculaire serait la plus élevée, semblent avoir été obtenus par la polymérisation thermique (150-200 °C) ou catalytique du paradiéthynylbenzène ou par la copolymérisation de celui-ci avec divers dérivés acétyléniques; ces produits possèdent probablement une structure bi ou tridimensionnelle.

ce qui donne une conductivité à la température ordinaire :

$$\sigma\ 293 = 3 \times 10^{-19}\ \text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Ces mêmes polyarylacétylènes possèdent un spectre de résonance paramagnétique électronique, caractéristique des électrons non appariés délocalisés dans la chaîne conjuguée et d'autant plus intense que la masse moléculaire est plus élevée, correspondant alors à un nombre de particules paramagnétiques compris entre 10^{17} et 10^{19} particules par gramme. Il sont également dotés de susceptibilités diamagnétiques relativement élevées (16, 24). Ces deux phénomènes ont une intensité accrue lorsque les matériaux sont soumis à un chauffage prolongé à 300-400 °C.

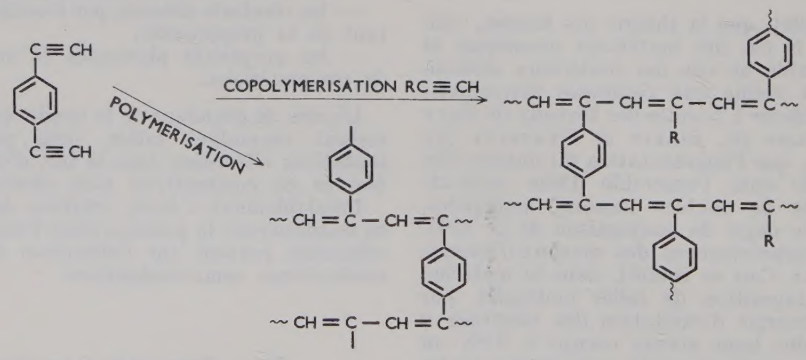
Du point de vue chimique, les polyarylacétylènes présentent une haute stabilité thermique et sont relativement peu réactifs : ils ne sont pratiquement plus hydrogénables sur nickel de Raney, ne donnent plus de réaction avec l'anhydride maléique, sont bromés avec difficulté et ne forment plus les complexes colorés caractéristiques des polyènes avec le trichlorure d'antimoine (26).

Le comportement particulier de cette classe de corps a conduit Berlin (27) à suggérer que les macromolécules de degré de conjugaison suffisamment élevé, pourraient être considérées comme une classe nouvelle de composés aromatiques acycliques; ceci serait dû au fait que la délocalisation des électrons π dans l'ensemble de la molécule conjuguée conduirait, pour les matériaux de degré de conjugaison élevé, à la stabilisation d'une structure biradicalaire.

Le fait, rapporté par Berlin, que dans les polyarylacétylènes polydispersés il existe un rapport approximatif entre l'intensité de la résonance paramagnétique électronique observée et l'importance de la fraction de masse moléculaire élevée, semble donner quelque fondement à cette hypothèse.

On peut ranger dans cette même classe de polymères certains produits de pyrolyse, bien que ces produits présentent une structure beaucoup moins bien définie que ceux qui résultent d'une polymérisation ou d'une polycondensation.

En effet, Winslow et Baker (28) ont pu préparer par pyrolyse du chlorure de polyvinyle et du polydivinylbenzène des matériaux dotés de conductivité. Ceux-ci présentaient également un spectre de résonance para-



Tous ces matériaux présentent des propriétés de conductivité, variables selon la masse moléculaire, dont l'importance reste cependant faible. Les conductivités paraissent devoir être plus élevées dans le cas des polyarylacétylènes, bien qu'elles soient encore très faibles. Des échantillons de polyphénylacétylène dont la masse moléculaire moyenne est voisine de 1 100, présentent une énergie d'activation de la conductivité de 2,2 ev, et une valeur de σ_0 égale à $4 \times 10^{18}\Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ dans l'équation d'activation thermique :

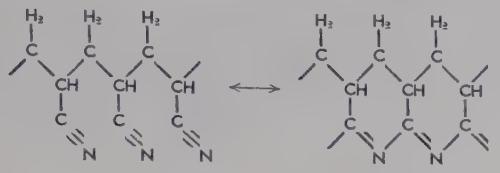
$$\sigma = \sigma_0 \exp. -\frac{E_a}{kT}$$

magnétique électronique et l'étude conjointe de ces deux propriétés a permis de mettre en évidence certaines corrélations entre la conductivité et le nombre des électrons non appariés.

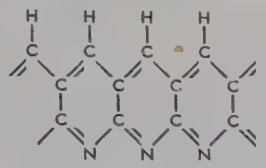
Ces propriétés des pyrolysats semblent être liées au départ de petites molécules d'hydracides ou d'eau, entraînant la formation de doubles liaisons conjuguées dans le squelette et par suite, une augmentation progressive du degré de conjugaison lors du traitement thermique.

Un processus du même type pourrait conduire, dans le cas de la pyrolyse du polyacrylonitrile, à la formation d'un polymère plus ou moins bien défini de structure

conjuguée. D'après Houtz (29) et Grassie et Mc Neill (30), il existerait deux formes mésomères du polyacrylonitrile :



et par départ d'hydrogène lors d'une pyrolyse oxydante le polymère suivant, entièrement formé de doubles liaisons conjuguées, se formerait :



Les propriétés de semi-conductivité et de résonance paramagnétique électronique attendues dans un tel matériau, ont effectivement été observées par Topchiev (31) sur des pyrolysats de divers polyacrylonitriles provenant de polymérisations différentes de l'acrylonitrile, en opérant dans des conditions de pyrolyse diverses.

Polymères hétérocycliques conjugués et hétéroatomiques.

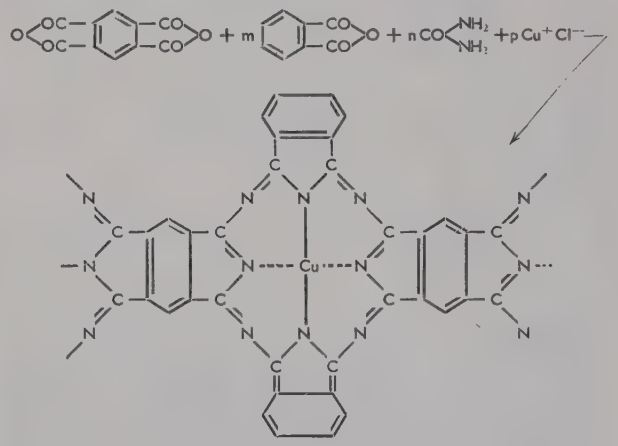
Si l'on admet que les pyrolysats de polyacrylonitrile ont bien la structure décrite ci-dessus, on peut également les considérer comme des polymères hétérocycliques, quoiqu'il soit nécessaire de considérer que cette structure, pour autant qu'elle existe, n'est certainement pas régulière. De plus, certaines des pyrolyses effectuées par Topchiev (31) portaient sur des polyacrylonitriles dopés avec des sels métalliques; les produits obtenus, plus certainement encore, sont hétérocycliques. Il doit être noté que Topchiev a pu observer une diminution de l'énergie d'activation de la conductivité de ces produits consécutive au dopage.

Ceci nous conduit à examiner les études publiées à propos des polymères cycliques et plus précisément des composés hétérocycliques contenant des métaux dans la chaîne conjuguée et tout d'abord des chélates.

Les premières études de tels polymères de synthèse sont assez récentes; elles ont d'ailleurs été entreprises dans un cadre de recherche tout autre que celui qui nous préoccupe, puisqu'elles avaient pour but de préparer des matériaux présentant une stabilité élevée à haute température. Dans ce groupe, ce sont les phtalocyanines polymères qui présentent cette propriété au plus haut degré, et qui par suite ont suscité les recherches les plus nombreuses.

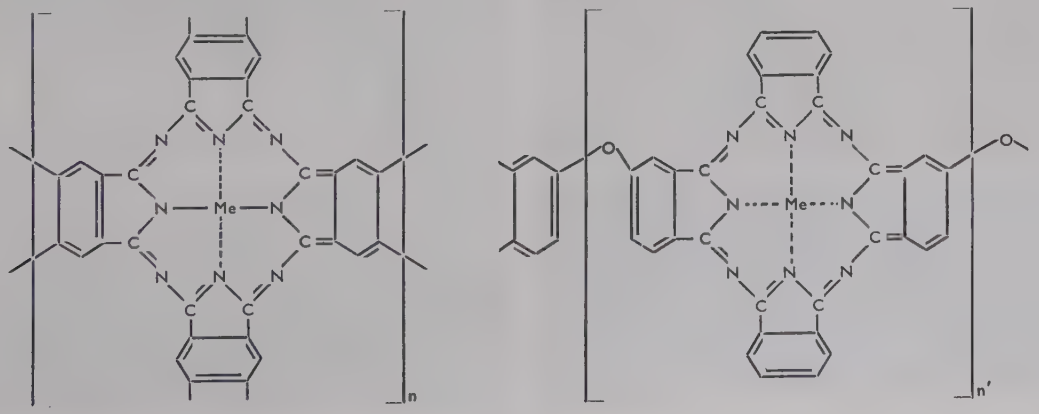
Les synthèses des polyphtalocyanines métalliques relèvent toutes du même principe : polycondensation d'urée et d'un polynitrile d'un polyacide aromatique *ortho* en présence d'un halogénure métallique, le nitrile pouvant d'ailleurs être formé au cours de la réaction de polycondensation par action de l'urée elle-même sur le polyacide ou son anhydride.

En partant ainsi de nitrile pyroméllitique ou de 3-3′, 4-4′ tétracyanodiphényle chauffé à 300-350 °C en présence d'urée et de chlorure cuivreux, Epstein et Wildi (32) ont pu préparer un polymère insoluble, dont il ne leur a pas été possible de déterminer la masse moléculaire; un résultat semblable a été obtenu par Bailar et Drinkard (33, 34) en partant de l'acide pyroméllitique ou de son anhydride. Marvel et Martin (35) par contre, ont copolycondensé de l'anhydride pyroméllitique et de l'anhydride phtalique en présence d'urée et de chlorure cuivreux, et d'un catalyseur molybdate d'ammonium, pour préparer un polymère monodimensionnel. Ils ont pu déterminer la masse moléculaire des produits ainsi préparés, ce qui leur a permis de constater qu'elle reste faible.

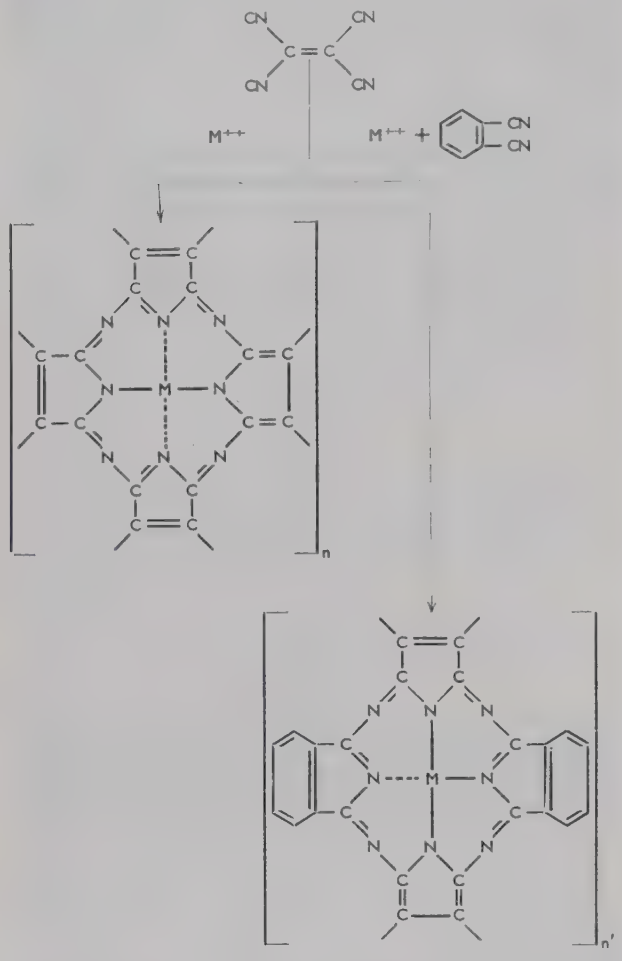


Ces polymères ont des propriétés de semi-conductivité nettement marquées. Ainsi, par exemple, les polymères préparés à partir du nitrile pyroméllitique et du chlorure cuivreux, ont une résistance électrique de 40 ohm.cm à 293 °C, l'énergie d'activation de la conductivité étant de 0,26 ev. et la concentration des porteurs de charge comprise entre 10^{16} et 10^{14} porteurs par cm^3 à 20 °C.

Des oligomères très voisins de ceux-ci ont pu être préparés par Marvel et Rossweiller (36) en polycondensant un mélange de 3-3′, 4-4′ tétracyanodiphényloxyde et de nitrile phtalique en présence d'urée et de chlorure cuivreux à 275 °C. Ces produits restent stables jusqu'à des températures voisines de 350 °C et sont partiellement solubles dans la diméthylformamide, en donnant des solutions de viscosité faible; les données de la spectrophotométrie infrarouge permettent de leur attribuer la structure suivante :



D'autres polymères de structures comparables peuvent être rangés dans la même classe. Ils ont été préparés récemment par Berlin, Matveeva et Sherle (37, 38) par réaction du tétracyanoéthylène ou d'un mélange de tétracyanoéthylène et de phtalonitrile sur un métal ou un composé métallique à des températures comprises entre 160 et 300 °C :

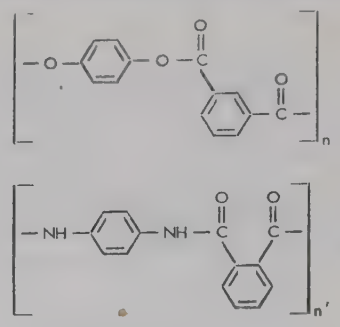


Il faut signaler la possibilité de préparer ces polymères par réaction directe de vapeurs de tétracyanoéthylène ou d'un mélange de tétracyanoéthylène et de nitrile phtalique sur une surface métallique. Dans ce cas, en effet, le métal est recouvert d'un film superficiel mince de polymère cristallin, solidement lié au métal vraisemblement par des liaisons de coordination. Dans le cas d'une préparation des mêmes polymères en phase homogène, la substance formée ne présente pas de caractère de cristallinité.

Ces polymères sont chimiquement inertes et ignifuges. Ils restent inaltérés même après un chauffage prolongé à 500 °C. Leur énergie d'activation de conductivité est de l'ordre de 0,21 à 0,26 ev avec une constante $\sigma_0 = 10^{-2}$ Ω^{-1} cm^{-1}. Enfin ces chélates polymères ont des constantes diélectriques et des susceptibilités diamagnétiques élevées.

Les polymères chélatés comportant dans la chaîne conjuguée des atomes métalliques ne sont pas les seuls polymères hétérocycliques connus de structure conjuguée. D'autres polymères de ce type, décrits par de nombreux chercheurs possèdent des structures très conjuguées, *a priori* favorables à l'existence de conductivités élevées.

Ainsi dans les polycondensats de l'anhydride phtalique avec l'hydroquinone ou la *p*-phénylène diamine, le mode de formation conduit à supposer les structures suivantes :

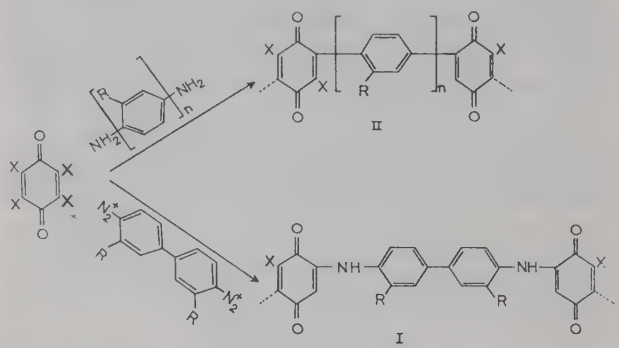


et

Le degré de conjugaison de telles structures devrait être élevé, puisque la résonance met en jeu, d'une part des doubles liaisons conjuguées et, d'autre part, les paires d'électrons des atomes d'azote et d'oxygène.

Des tentatives ont été faites afin d'élever encore ce degré de conjugaison en modifiant légèrement la structure de ces matériaux pour la rendre tridimensionnelle; ces essais n'ont pas permis d'observer de modifications appréciables des propriétés électriques (41).

Des polymères voisins de ceux-ci ont été préparés par réaction du chloranil sur la benzidine et ses dérivés, ou par réaction de la *p*-benzoquinone sur des diamines aromatiques ou la bisdiazobenzidine (42, 43, 44).



où X peut être halogène ou hydrogène, et R hydrogène, radical alkyle ou groupement acide.

Ces polyphénylaminoquinones sont caractérisés par des valeurs relativement élevées de leur susceptibilité magnétique. Les spectres de résonance électronique paramagnétiques sont complexes composés de bandes fines et de bandes larges correspondant à des concentrations de 10^{21} à 10^{23} électrons non appariés par gramme. Ces spectres sont très semblables à ceux des acides nucléiques et des complexes des acides nucléiques et des protéines.

Il faut également classer parmi les polymères cycliques à groupements hétéroatomiques les polyphénylènes oxydes et les polyphénylènes sulfurés (45, 46), ainsi que les oligomères mal définis résultant de l'oxydation de l'aniline (47). Ces derniers présentent des conductivités quelquefois élevées, mais les valeurs observées sont dispersées dans un très large domaine selon les échantillons, puisqu'elles sont comprises entre 10^{-2} et 10^{-5} Ω^{-1} cm^{-1} pour les produits obtenus en milieu acide et 10^{-5} et 10^{-13} Ω^{-1} cm^{-1} pour ceux obtenus en milieu basique.

Nous pourrions encore rattacher à l'ensemble des travaux effectués sur des matériaux hétérocycliques, les études entreprises en vue de préparer des polymères homocycliques mais qui ont en fait abouti à la synthèse de produits, principalement homocycliques, présentant des discontinuités dans la chaîne polymère. Leur caractère dominant étant cependant d'être constitués par des chaînes homocycliques, nous les classerons avec les homocycliques vrais.

Polymères homocycliques conjugués.

Les études de cette classe de produits portent essentiellement sur un seul type de matériaux : les polyphénylènes.

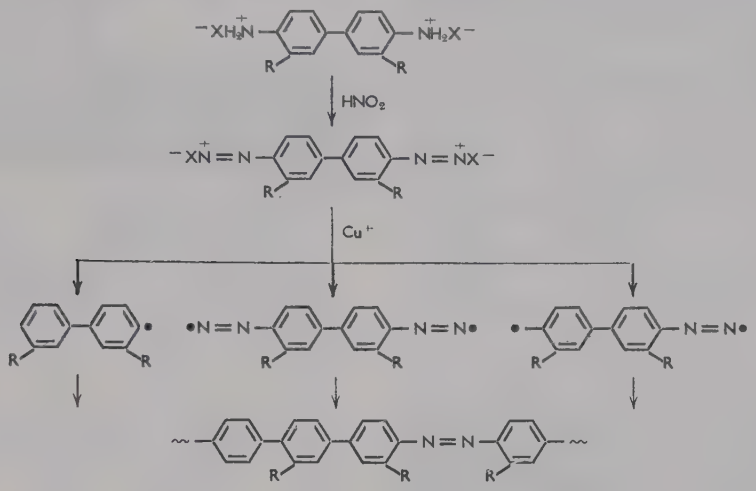
Il faut noter que les tentatives faites pour préparer ces polymères à un degré de conjugaison élevé ont presque toujours abouti à la formation de composés partiellement hétéroatomiques ou de structure mal définie. C'est ainsi que Goldfinger (48), Goldfinger et coll. (49, 50, 51), en tentant d'adapter la méthode de Wurtz-Fittig à la synthèse de *p*-polyphénylènes, par réaction du paradichlorobenzène sur du sodium, soit seul, soit à l'état d'alliage, ont en fait abouti à des produits présentant des propriétés de solubilité relativement élevées, incompatibles avec ce que l'on savait par ailleurs (13) des propriétés des parapolyphénylènes vrais. La mesure par cryoscopie dans le benzène de la masse moléculaire moyenne de ces produits a montré qu'elle était voisine de 2 500 ; ce qui correspondrait à des chaînes constituées de 34 noyaux benzéniques en moyenne. Par ailleurs, la viscosité des solutions de ces produits est anormale, puisque le rapport de la viscosité spécifique à la concentration dépend de cette dernière, même aux concentrations faibles.

De même, une autre méthode consistant à déshydrogéner le poly 1,3-cychloexadiène, par oxydation au moyen de chloranil, ou par traitement en présence de mousse de palladium à 350 °C, n'a pas permis d'aboutir à l'aromatisation complète de la chaîne (52). Les produits ainsi obtenus n'étaient que partiellement aromatiques et la chaîne était pour une part importante constituée de cycles non benzéniques.

L'aromatisation de ces matériaux a été poursuivie par pyrolyse et a permis d'aboutir à un produit présentant certains caractères polyphényléniques, mais dans lesquels l'analyse pondérale met en évidence un important excès de la teneur en carbone des produits préparés.

D'autres produits principalement polyphényléniques ont d'ailleurs été préparés par radiolyse (53, 54) ou par pyrolyse, ou encore par pyrolyse et radiolyse combinées (55) de produits polyphényléniques de bas degré de polymérisation ou de leur dérivés halogénés.

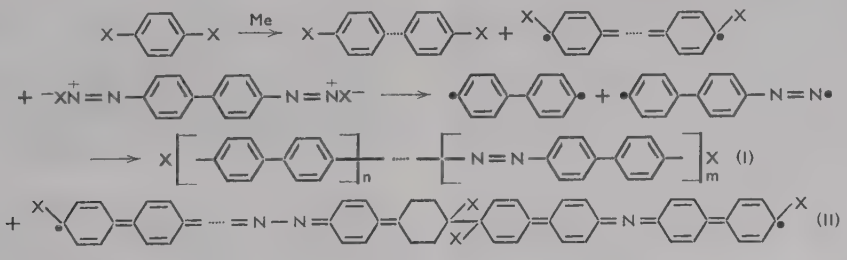
Enfin tout récemment Berlin, Liogonki et Parini (56, 57, 58) ont publié les résultats d'une préparation de produits, principalement polyphényléniques, comportant dans la chaîne des groupements azoïques. La réaction mise en œuvre dans cette synthèse était celle de sels cuivreux sur des sels de diazonium du 4-4′ diaminobiphényle (benzidine) ou de ses dérivés.



où X est un halogène et R peut être H, CH_3, COOH ou SO_3H.

Ces produits contiennent un nombre important de ponts azoïques entre les parties de chaîne homocycliques. Le nombre de ces ponts tend à diminuer lorsque des substituants électrophiles tels que COOH ou SO_3H sont introduits dans le noyau benzénique. Les polymères sont solubles dans les alcools, les bases et la diméthyl-formamide. Ils sont infusibles et ne subissent pas de décomposition notable lors d'un traitement thermique à 300 °C.

Enfin, ces produits sont paramagnétiques et possèdent un spectre de résonance paramagnétique électronique caractéristique de la présence d'électrons libres délocalisés, dont le nombre serait de 10^{17} à 10^{19} particules par gramme. Ce nombre croît lorsqu'on soumet le matériau à un traitement thermique. L'étude des propriétés électriques de ces polymères a montré que l'énergie d'activation de leur conductivité était de 0,8 ev avec $\sigma_0 = 1$ à 40 Ω^{-1} cm^{-1}. Berlin (27) a avancé l'hypothèse que la croissance de la chaîne se faisait par recombinaison radicalaire selon le mécanisme :

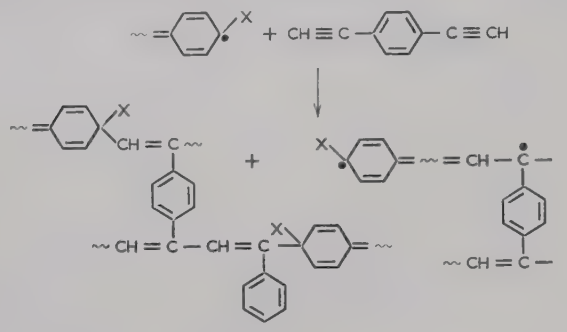


Les réactions de terminaison seraient dues, selon ce mécanisme hypothétique, soit à la réaction avec un atome d'halogène du radical polymère (I), soit à la stabilisation de ce radical due à l'élévation du degré de conjugaison (II), le radical ayant alors une réactivité très faible.

Une telle hypothèse permet de concevoir que les spectres de résonance paramagnétique électronique de ces matériaux résultent de la présence dans les fractions de masse moléculaire élevée de radicaux libres stables de structure quinoïdique.

Selon BERLIN, la concentration des radicaux polymères augmenterait lors d'un traitement thermique à 200-300 °C de ces matériaux par suite d'une polymérisation radicalaire des fractions de bas degré de polymérisation; on pourrait expliquer ainsi l'augmentation du nombre des électrons libres délocalisés mis en évidence par l'évolution du spectre de résonance paramagnétique électronique des pyrolysats.

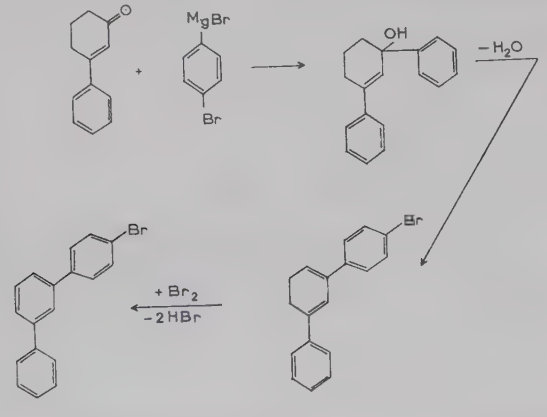
Enfin BERLIN met en évidence la possibilité de réaliser des polymères greffés par pyrolyse de ce polymère en présence par exemple de paradiéthynylbenzène. Il suggère pour cette réaction un mécanisme impliquant la préexistence de macroradicaux libres stabilisés :



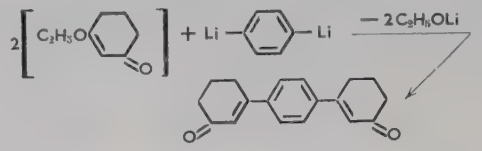
Dans tous les travaux que nous venons de citer, les réactions mises en œuvre présentaient certaines analogies avec celles utilisées classiquement dans la synthèse de matériaux macromoléculaires et les mécanismes invoqués font appel à des notions familières aux chimistes travaillant dans ces domaines.

Nous venons de voir cependant que les produits obtenus au cours de ces préparations sont mal définis et qu'en particulier leur structure est mal connue. Une autre voie a été suivie pour préparer des polyphénylènes de structure mieux établie, par l'utilisation de méthodes de synthèse dont le principe relève directement de ceux mis en œuvre pour la synthèse de petites molécules.

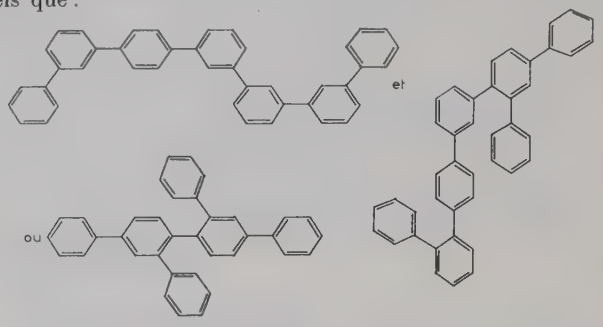
Les préparations de polyphénylène ainsi réalisées sont pour l'essentiel le fait de deux groupes de chercheurs, qui ont utilisé, à cette fin, la réaction de ULLMAN, si l'on désigne ainsi l'ensemble des réactions se produisant entre un composé organométallique et un composé possédant un groupement carbonyle. Les chercheurs de l'une de ces deux écoles, groupés autour de WOODS, ont ainsi préparé des polyphénylènes linéaires ou ramifiés en faisant réagir diverses cyclohexènones aryles substituées, éventuellement bromées sur des dérivés organométalliques magnésiens ou lithiens éventuellement bromés; les produits ainsi obtenus étaient alors rendus aromatiques par deux opérations successives : substitution de brome et déshydrobromuration (59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66) par exemple :



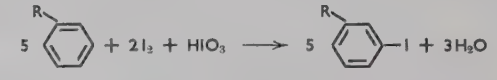
L'emploi de ces réactions peut être étendu à la synthèse de nombreux polyphénylènes de masse moléculaire élevée par deux voies; il est possible, d'une part d'utiliser des dérivés organométalliques de composés aromatiques plus lourds; d'autre part, il est également possible d'utiliser des dicyclohexénones aryles substituées dont la préparation, dans un premier stade, peut se faire par la réaction :



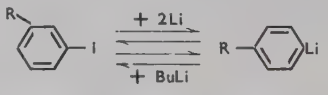
Ces diverses possibilités peuvent être employées par étapes successives, elles ont permis d'isoler des polyphénylènes linéaires ou ramifiés, de structure définie et connue, contenant jusqu'à sept noyaux benzéniques par molécules, tels que :



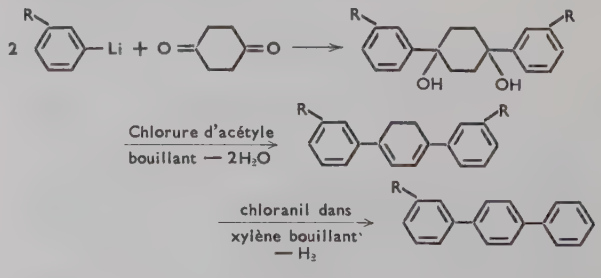
KERN et ses collaborateurs, (67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75) ont pour leur part suivi une voie semblable, mais se sont attachés particulièrement à préparer des *p*-polyphénylènes méthyl et méthoxyl substitués, dans le but d'obtenir des matériaux présentant des solubibités notables, alors que les *p*-polyphénylènes non substitués sont, comme nous le verrons, très peu solubles. La préparation des *p*-polyphénylènes méthyl substitués procède par étapes. Dans un premier temps la formation d'un dérivé iodé résulte de l'action de l'iode sur un composé aromatique en présence d'acide iodique.



Puis, par action sur ce dérivé iodé du lithium métal, ou par interconversion à partir du *n*-butyl lithium on obtient :

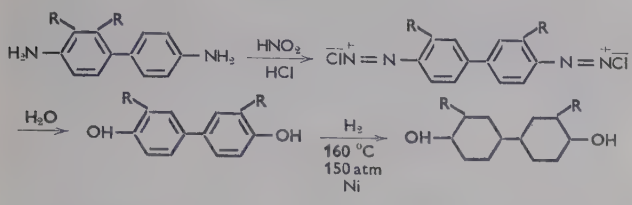


Enfin, ce dérivé organo-lithié peut donner par une réaction de ULMANN sur une cyclohexyl dione après déshydratation et déshydrogénation un composé *para*-oligophénylénique ultérieurement aromatisable selon :



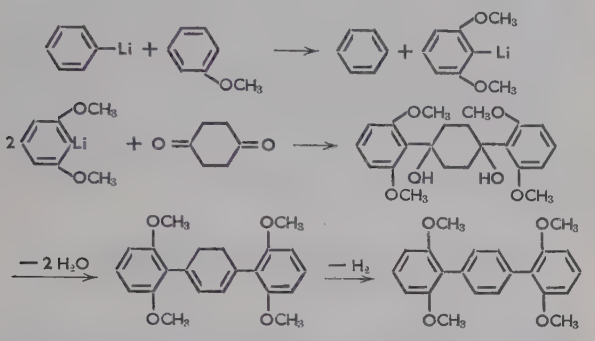
La préparation des dicétones cycliques est difficile :

elle procède par étapes, le produit de départ étant une diamine aromatique et passe par la formation intermédiaire du diphénol :

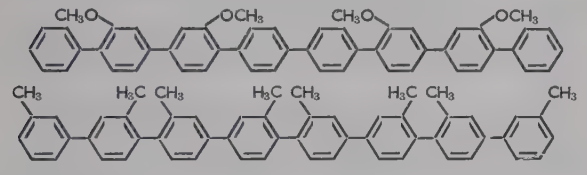


La première de ces étapes peut être supprimée dans le cas de la préparation de la plus simple de ces dicétones où l'on peut partir d'hydroquinone.

Le processus de la préparation des produits méthoxyl substitués est voisin, sinon identique.



Par ces méthodes, il a été possible de préparer et d'isoler des produits *p*-polyphényléniques méthyle et méthoxyle substitués, de structure définie contenant jusqu'à huit noyaux benzéniques par molécule, tels que le 2^2, 3^3, 6^2, 7^3 tétraméthoxy *p*-octophényle ou le 1^2, 2^3, 3^2, 4^3, 5^2, 6^3, 7^2, 8^3 octométhyle *p*-octophényle :



Les préparations que nous venons de décrire aboutissent à des produits polyphényléniques bien définis, dont la masse moléculaire reste faible. Il nous faut ici remarquer que les travaux de Woods et coll. comme ceux de Kern et coll. avaient commencé par la préparation d'oligomères parapolyphényléniques, puis que, par la suite, l'essentiel de leurs travaux de recherches à porté sur la préparation de produits polyphényléniques plus diversifiés, même si, comme c'est le cas pour les derniers matériaux cités, la chaîne polymère possède encore un squelette parapolyphénylénique.

Préparations et propriétés physiques des parapolyphénylènes.

En abordant l'étude que nous avions jusqu'ici réservée, des données publiées sur la préparation et quelques propriétés physiques des parapolyphénylènes proprement dits, nous devons noter que nous avons été conduit à classer les recherches publiées selon le type de la réaction conduisant au doublement.

Un exemple peut nous permettre d'illustrer cette remarque. Des travaux de Busch et Weber (76) ont eu pour but la mise au point d'une méthode générale permettant de préparer des composés polycycliques aromatiques notamment polyphényléniques. Pour ce faire, ces auteurs se proposaient de réduire des dérivés bromés, au moyen d'un réducteur énergique. En employant comme agent réducteur l'hydrazine, ils ont pu ainsi préparer de nombreux composés polyphényléniques, dont tous les composés *méta* jusqu'à métasédéciphényle et tous les composés *para*, jusqu'au parasexiphényle inclus.

L'exposé de cette méthode de préparation met en évidence que Busch et Weber se proposent en fait d'utiliser une réaction qui est dans son principe une réaction d'oxydoréduction. Il s'agit là d'un fait très général; la plupart des méthodes dont la synthèse des polyphénylènes est l'objet principal, font appel à de telles réactions : si nous passons rapidement en revue l'ensemble des méthodes de préparation proposées, nous sommes conduits à distinguer, d'une part un ensemble de méthodes qui en fin de compte procèdent par pyrolyse. De l'autre, ont été utilisées des méthodes faisant intervenir soit des réductions de dérivés phényliques du premier degré d'oxydation, soit des oxydations de dérivés arylmétalliques.

Les préparations par pyrolyse peuvent partir des termes de la série polyphénylénique même. Ainsi du diphényle et du terphényle se forment par chauffage prolongé de benzène dans une bombe à 525 °C (77). On obtient du diphényle par cracking thermique du benzène (78, 79, 80, 81, 82, 83, 84). Ce dernier se forme également lorsque l'on fait passer de la vapeur de benzène dans l'arc électrique (85, 86). Enfin, le chauffage à 500-600 °C de vapeur de diphényle conduit à la formation de terphényle (87).

Des produits *p*-polyphényléniques se forment également lors de la pyrolyse de dérivés polyphényléniques divers. On obtient du diphényle par chauffage de phényle cuivre ou de phényle argent (88), par chauffage de phénol sur quartz à 700-990 °C (89), par cracking thermique du benzaldéhyde, de l'acétylbenzole péroxyde ou de dibenz péroxyde (90, 91, 92, 93, 94, 95).

Du terphényle se forme lors de la décomposition à 280-300 °C du 4-iodo-terphényle (96).

Signalons enfin que de petites quantités de diphényle se forment lors du cracking hydrogénant du diphényle méthane sur fer à 760 °C, de l'iodobenzène sur Al à 250 °C, du diphényle oxyde sur hydrure de calcium à 450 °C (97, 98, 99).

Ces dernières méthodes, bien qu'opérant par chauffage à température assez élevée, sont d'ailleurs des méthodes opérant par réduction d'un dérivé oxydé du benzène.

Elles peuvent être rapprochées d'une méthode électrochimique qui a permis de préparer de petites quantités de diphényle par réduction cathodique du benzoate manganeux en bain d'acide benzoïque fondu, sur électrode de platine à 170 °C (100).

Les méthodes opérant par réduction chimique s'adressent soit à des dérivés diazoïques, soit à des dérivés polyphénylénniques halogénés.

La réduction d'un composé diazoïque (101) a essentiellement été préconisée et employée par Gerngross, Dunkel et coll (102, 103), les agents réducteurs étant l'hydrogène naissant et le cuivre. Ces auteurs ont pu ainsi préparer tous les termes de la série parapolyphénylénique jusqu'au *p*-quinquiphényle inclus. D'autres réducteurs ont également été employés tels que le stannite de sodium (104), l'hydrure de cuivre (105), l'éthanolate de sodium (106).

La réduction des dérivés halogénés peut se faire, comme nous l'avons vu, par l'hydrazine en milieu de potasse alcoolique en présence de palladium déposé sur carbonate de calcium (76, 107).

On peut également réduire des halogénures benzéniques par l'hydrogène, soit en présence d'aluminium à 250 °C (99), soit en présence de palladium en milieu alcalin (107).

Enfin, les métaux peuvent être utilisés en tant qu'agents réducteurs. Le sodium métallique réduit le chlorobenzène à l'ébullition (108) et permet de préparer de petites quantités de *p*-terphényle. La réduction du 4-4′ diododiphényle par le cuivre en poudre à 220 °C permet de préparer le *p*-quaterphényle (109, 110). Enfin, en partant de 4 iodoterphényle réduit par le cuivre (111) ou par l'argent (112

on obtient du *p*-sexiphényle. Ce dernier métal a également servi à la réduction d'un mélange de 4 iododiphényle et de 4 iodoterphényle (102, 103) permettant ainsi de préparer le *p*-quinquiphényle.

Du point de vue du mécanisme de réaction, on peut considérer que ces réductions par des métaux sont des réactions complexes, procédant par deux étapes successives.

Dans un premier temps, il y aurait formation d'un composé organométallique de cuivre ou d'argent. Le deuxième stade pourrait alors être, soit une oxydation du composé par le dérivé halogéné de départ, soit une dismutation de ce même composé si celui-ci est instable dans les conditions de la réaction.

Cette hypothèse nous conduit à examiner les réactions dans lesquelles ces deux étapes sont apparentes, l'oxydation opérant sur des composés organométalliques isolables.

Ces méthodes d'oxydation sont toutes basées sur l'emploi des dérivés les plus réducteurs parmi les organométalliques; les agents oxydants sont, soit des halogénures métalliques, ou le pentachlorure de phosphore, soit l'air, soit encore divers oxydants organiques.

L'oxydation des dérivés organomagnésiens aromatiques par l'air a fait l'objet de nombreuses études, par suite du fait, qu'elle ne conduit pas, comme dans le cas des dérivés aliphatiques, à l'alcool correspondant.

Les travaux de base sont, dans ce domaine, ceux de Porter et Stell (113) et de Gilman et coll (114).

Il ressort de ces études, que l'oxydation ménagée par l'oxygène donne des rendements maximums voisins de 30 % en phénol, par suite de l'existence de réactions de doublement très importantes.

Dans le cas de l'oxydation par l'oxygène des dérivés monolithiés, ce doublement se produit même quantitativement comme l'ont montré Muller et Töpel (115); il est dans ce cas impossible de mettre en évidence la formation de peroxydes (116). Aussi les dérivés monomagnésiens mixtes et monolithiens aromatiques ont-ils été utilisés pour la préparation des premiers termes parapolyphényléniques par ce processus.

L'oxydation par les sels métalliques des halogénures de phényle magnésium a été réalisée au moyen des chlorures ferrique (117), cuivrique (118), chromeux (119), de cobalt (120) et de vanadium (IV) (121); du bromure d'argent (122), des cyanates et rhodamates d'argent, de cyanure cuivreux (114). Le rendement en diphényle est toujours voisin de l'unité.

Une réaction semblable d'oxydation du phényle lithium par le chlorure de nickel (123) a donné un résultat identique.

L'oxydation du bromure de phényle magnésium se fait également par la chloramine (124), divers composés organiques (125, 126, 128, 130, 131) et même par le pentachlorure de phosphore (132) et bien entendu par voie électrochimique (133).

En ce qui concerne le mécanisme de ces réactions, Champetier (17) a tenté de mettre en évidence la formation d'un composé organo-fer intermédiaire instable, mais a dû constater que celui-ci n'apparaissait pas, même aux très basses températures.

Par contre, Reich (134) a pu mettre en évidence la formation de dérivés organométalliques intermédiaires dans les réactions des halogénures d'argent et de cuivre sur le bromure de phényle magnésium et de même, Wittig et Lehman (135) ont pu montrer l'existence à basse température de composés organodimétalliques du cobalt, du nickel, du manganèse, du mercure lors de la réaction des halogénures de ces métaux sur le 2',2'-dilithium diphényle.

Le fait que l'oxydation porte ici sur un dérivé dimétallique constitue un point remarquable; antérieurement une telle réaction avait été étudiée par Champetier et Smarczewska (136) qui ont, en effet, vraisemblablement préparé des parapolyphénylènes par oxydation du bromure de *p*-phénylène dimagnésium par le chlorure ferrique. D'autres halogénures métalliques ont été utilisés aux mêmes fins préparatives par Kharasch et coll. (137), Gilman et Lichtenwalter (138).

Les produits obtenus par ces auteurs étaient colorés, leur couleur variant du brun au noir, mais n'ont pu être caractérisés; ces corps sont en effet très peu fusibles, le *p*-sexiphényle ayant vraisemblablement un point de fusion voisin de 500 °C (111). Leur solubilité est toujours très faible : par exemple, la solubilité du *p*-sexiphényle dans le chloroforme n'est que de 0,00037 % (13).

Des éléments pouvant permettre l'identification ont cependant été apportés, notamment par la publication des spectres infrarouge des termes inférieurs de la série (139, 140), le calcul du spectre vibrationnel complet du diphényle (15, 141), la publication des spectres ultraviolet des parapolyphénylènes en solution, jusqu'au parasexiphényle inclus (13). Nous reviendrons sur les données contenues dans ces études à propos de l'exposé des méthodes d'analyse que nous avons utilisées.

Enfin, il nous faut noter qu'il n'existe pas d'études des propriétés de conductivité des parapolyphénylènes vrais de degré de polymérisation élevé, bien que l'hypothèse de l'existence de conductivités notables, dans ces matériaux, ait été avancée à plusieurs reprises (23, 24, 142).

D'une façon générale, les études de la conductivité de ces matériaux sont extrêmement rares : nous n'avons pu relever qu'une seule publication relatant les résultats de mesures portant sur des monocristaux de *p*-terphényle (143).

III. — Préparation de mélanges de *p*-polyphénylènes oligomères.

Des éléments que nous avons précédemment réunis, il découle que toute synthèse directe du squelette parapolyphénylénique doit nécessairement recourir à des réactions analogues à la polycondensation, mettant en jeu des dérivés difonctionnels.

Les possibilités de choix de tels dérivés sont très limitées par le fait que les réactions de condensation désirées doivent être pratiquement quantitatives afin d'obtenir les masses moléculaires élevées recherchées.

Il faudra donc s'adresser à des dérivés tels que les réactions dans lesquelles ils interviennent soient rapides et énergiques.

Après avoir, en 1949, énoncé la première de ces conditions, Goldfinger (48) tenta la synthèse d'un tel parapolyphénylène en soumettant à une ébullition prolongée une solution de para-dichlorobenzène dans le xylène, en présence de sodium métalique selon la synthèse de Wurtz-Fittig. Nous avons vu que les produits de cette réaction différaient notablement par leur constitution des parapolyphénylènes vrais.

Dans une série d'essais préliminaires, nous avons tenté de reproduire ces résultats, en opérant toutefois sous atmosphère d'azote, afin d'éviter, durant la réaction, une oxydation génératrice de fonctions oxygénées parasites. Par cette modification des conditions opératoires, nous pensions obtenir des produits présentant des solubilités plus conformes à celles observées antérieurement sur des termes définis de la série.

Les résultats n'ont pas confirmé nos prévisions, malgré plusieurs tentatives, nous n'avons pu obtenir dans ces conditions aucun produit présentant des propriétés d'insolubilité marquées, ni même d'ailleurs, aucun des produits décrits par Goldfinger.

Cette observation coïncide avec les interprétations généralement admises (144) de la synthèse de Wurtz-Fittig; celle-ci se produirait avec formation intermédiaire d'un dérivé organosodique et ce n'est que dans le cas où, soit ce composé, soit le dérivé halogéné de départ, sont très réactifs que le doublement serait susceptible de se produire.

Au surplus, Gilman (144) note alors que les conditions de la deuxième phase de la réaction sont souvent telles qu'elles peuvent être assimilées à une pyrolyse.

Dans le cas où le dérivé halogéné ou le dérivé sodé est relativement stable, la réaction s'arrête au premier stade, c'est-à-dire à la formation du dérivé sodé.

Ceci se produit précisément pour la réaction du chlorobenzène sur le sodium qui conduit (145, 146) avec un rendement de 89 % à la formation de phényle sodium.

Dans ces conditions, nous avons été amenés à supposer que l'oxygène jouait un rôle important dans le processus de doublement lui-même, au cours de la réaction décrite par Goldfinger qui procèderait en réalité par étapes :

— Formation d'un dérivé sodé, par substitution des atomes de chlore, par des atomes de sodium;
— Oxydation du composé sodé par l'oxygène de l'air, donnant lieu à la formation d'un composé polyphénylénique.

Le mode opératoire des auteurs précités ne permettait pas de mettre en évidence les deux stades de la réaction puisque l'air était au contact des réactifs. Au cours de nos essais, par contre, il aurait été impossible de dépasser le premier stade, ce qui expliquerait également la formation d'un composé fortement coloré que nous avons observée : celui-ci serait un dérivé organo-sodique, non signalé par Goldfinger.

De nombreuses observations portant sur l'oxydation des composés organométalliques aromatiques par l'oxygène viennent appuyer notre hypothèse : ainsi, Porter et Steele, Gilman et coll. (113, 114) notamment ont mis en évidence que l'oxydation des dérivés organomagnésiens ne conduit pas, dans le cas des composés aromatiques, à la formation quantitative attendue des phénols correspondants, mais qu'au contraire, l'oxydation par exemple du bromure de phényle magnésium par l'oxygène produit des quantités importantes de diphényle, le rendement de ces réactions variant avec les conditions opératoires.

De même, selon les observations de Muller et Töpel (115), l'oxydation par l'oxygène du phényle lithium et du *p*-biphényle lithium, conduit à la formation quasi quantitative de biphényle et de *p*-quaterphényle.

Il nous est alors apparu que l'oxydation de dérivés organodimétalliques des termes inférieurs de la série, remplissait précisément les conditions énoncées initialement; donc, la synthèse des *p*-polyphénylènes devait être possible par cette voie.

Toutefois, pour aboutir à des produits dont la masse moléculaire soit aussi élevée que possible, il importe que le rendement de la réaction de doublement soit très voisin de l'unité.

Il sera donc nécessaire de choisir des conditions opératoires telles que des réactions parasites ne puissent se produire. Ceci implique en particulier que la purification du dérivé organodimétallique puisse être aussi parfaite que possible et notamment que l'élimination des dérivés monofonctionnels soit quasi totale, de façon à réduire au minimum les réactions de terminaison.

Ces impératifs conduisent à écarter les dérivés organomagnésiens, puisque l'oxydation par l'oxygène de ces produits ne conduit à des doublements qu'avec des rendements insuffisants.

Dans cette même optique, à condition de tenir compte de notre interprétation de la réaction de Goldfinger, on peut envisager d'utiliser celle-ci, en en modifiant la réalisation de façon à satisfaire aux conditions imposées. Il suffirait pour cela de séparer les deux stades de la réaction : formation du dérivé sodé et oxydation. Dans ce cas particulier, cela est malaisé par suite des difficultés rencontrées si l'on cherche à séparer le sodium métal des dérivés mono et disodés aromatiques, tous ces produits étant insolubles dans le milieu réactionnel.

Par contre, l'utilisation des composés organodilithiens comme termes réducteurs d'une réaction d'oxydation pouvait ne pas présenter ces inconvénients, par suite de la possibilité de préparer ces dérivés par interconversion du *n*-butyle lithium sur les dérivés dibromés correspondants selon la réaction indiquée par Gilman et coll. (148, 149) :

$$\begin{aligned} n\text{-BuBr} + Li\downarrow &\rightleftharpoons n\text{-BuLi} + BrLi\downarrow \\ 2\,n\text{-BuLi} + ArBr_2 &\rightleftharpoons 2\,n\text{-BuBr} + ArLi_2\downarrow \end{aligned}$$

Dans ces conditions, en effet, il est possible d'obtenir le *n*-butyle lithium en solution et de ne le faire réagir qu'après l'avoir séparé du lithium métal utilisé pour sa préparation. Il est également possible de rendre quasi quantitative la préparation du dérivé dilithié ainsi que l'ont montré Gilman, Langham et Moore. En outre, les dérivés dilithiés étant très insolubles, il est possible de les séparer du *n*-butyle lithium. De même, les dérivés, dilithiés des termes de la série sont beaucoup plus insolubles que les dérivés dibromés correspondants, et l'on peut supposer que la solubilité des dérivés monolithiés est intermédiaire; par conséquent il suffira de lavages abondants pour obtenir le dérivé dilithié à un degré de pureté satisfaisant.

Nous avons déduit de ces éléments que les dérivés aromatiques paradilithiés étaient susceptibles de satisfaire au mieux aux conditions imposées pour la synthèse de parapolyphénylènes par l'intermédiaire d'une réaction d'oxydation. Nous avons donc entrepris la préparation de *p*-phénylène dilithium puis l'oxydation de ce produit.

En outre, nos expérimentations ont porté sur le 4-4′ diphényle dilithium; ce corps contient en effet un motif aromatique dont la masse est double de celle du motif du composé précédent. Nous attendions de son utilisation que les matériaux polymères obtenus par oxydation aient en moyenne une masse moléculaire plus élevée, ce qui doit être le cas si la réaction de doublement donne les mêmes rendements pour les deux organodilithiens.

En ce qui concerne cette réaction de doublement, nous avons initialement utilisé l'oxygène en tant qu'agent oxydant; l'emploi de cet élément présentait en effet l'avantage de ne pas introduire de produits de réduction susceptibles de souiller le *p*-polyphénylène. Les résultats obtenus antérieurement pour l'oxydation de dérivés monolithiés permettaient d'espérer que la réaction de doublement serait quantitative.

L'expérience n'a pas donné les résultats attendus; l'oxydation ménagée du *p*-phénylène dilithium dans ces conditions conduit en fait à la formation quasi quantitative d'hydroquinone et une oxydation similaire du 4-4′ diphényle dilithium produit des dérivés hydroxylés du biphényle et du *p*-quaterphényle ainsi que du *p*-quaterphényle.

Nous avons interprété ces faits en supposant que l'oxydation d'une molécule de dérivé dilithié donnait lieu à la formation d'un peroxyde intermédiaire selon le processus qui conduit dans le cas des dérivés organométalliques aliphatiques à la formation de l'alcoolate métallique soit :

$$\begin{aligned} \Phi M + O_3 &\rightleftharpoons \Phi OOM \\ \Phi OOM + \Phi M &\rightleftharpoons 2\Phi M \end{aligned} \qquad \left(\Phi = \text{ }\right)$$

Ce processus n'a jamais pu être observé par Hock et Ernst (116), dans le cas des dérivés monolithiés. Mais il semble qu'il soit facilité par la présence d'un deuxième atome de lithium sur le même noyau ou sur le noyau voisin.

La réaction

$$2\,ArLi_2 + 1/2\,O_2 \rightleftharpoons LiArAr - Li + Li_2O$$

où Ar est un noyau aromatique, devient alors improbable.

Cette hypothèse est appuyée par le fait que l'éloignement des atomes de lithium dans la réaction portant sur le dérivé paradilithié du biphényle augmente d'une façon sensible le rendement de la réaction de doublement.

Cette possibilité d'orientation de la réaction dans deux voies différentes au cours de l'oxydation par l'oxygène nous a fait abandonner ce mode de doublement. Nous avons alors recherché un réactif oxydant tel que son emploi rende impossible la formation de dérivés hydroxylés.

Cette voie nous a été suggérée par diverses expériences

portant sur l'action des halogénures métalliques sur des composés organodimétalliques. Plus précisément, nous avons vu qu'en soumettant à l'action du chlorure ferrique anhydre le dichlorure de *p*-phénylène dimagnésium, CHAMPETIER et SMARCZEWSKA (136) avaient observé la formation de produits insolubles, dont les propriétés étaient telles que l'on peut espérer qu'il s'agisse de *p*-polyphénylènes oligomères.

Par ailleurs, WITTIG et LEHMAN (135) ont fait réagir à basse température le 2-2′ diphényle dilithium sur des halogénures anhydres de divers métaux tels que le manganèse, le cobalt et le nickel, et ont constaté la formation de dérivés organométalliques mixtes de ces métaux. Ces dérivés deviennent instables lorsqu'on élève la température, le milieu réactionnel laissant alors apparaître une suspension colloïdale noire du métal. On aboutit à un doublement par oxydation du composé organodilithien avec formation intermédiaire d'un autre composé organométallique instable.

Il apparaît donc que les composés organométaliques dilithiens et dimagnésiens aromatiques peuvent être considérés comme des réducteurs très puissants, susceptibles de réduire des oxydants même très doux, pour aboutir par des réactions de doublement, à des composés polymères. On doit remarquer qu'aucune réaction secondaire ne paraît alors pouvoir intervenir.

Pour mener à bien la réaction d'oxydation, nous avons choisi un halogénure métalique soluble dans les milieux utilisés pour la préparation du para-phénylène dilithium et du 4,4′-diphényle dilithium. Ces derniers étant en effet très insolubles dans ces mêmes milieux pour que la réaction puisse se faire avec une vitesse notable, il est nécessaire qu'au moins l'un des réactifs soit introduit en solution dans le milieu réactionnel.

D'après les observations de DUCELLIEZ et RAYNAUD (147), le bromure de colbat anhydre donne avec l'éther éthylique un éthérate soluble dans l'éther; nous l'avons donc choisi comme agent oxydant.

Les réactions d'oxydation :

$$n\text{-}CoBr_2 + n\text{-Li-Ar-Li} \rightleftharpoons CoBr\,(Ar)_n\,(CoBr +)\;2n(BrLi +)\;n\text{-}2\;Co\downarrow$$

où Ar représente le radical *p*-phénylène ou 4,4-diphénylène nous ont conduit à des résultats conformes aux prévisions, c'est-à-dire à la préparation de produits bruts ultérieurement identifiés comme des mélanges de *p*-polyphénylènes oligomères avec des rendements en produits bruts, calculés sur la base des quantités de dérivé dihalogéné aromatique de départ, atteignant 80 %.

L'analyse et la caractérisation de ces produits a été possible par l'emploi simultané des méthodes de la spectrophotométrie infrarouge et ultraviolette et de méthodes de séparation par extraction basées sur la variation des propriétés de solubilité des produits de la série en fonction de la masse moléculaire. Cette étude constituera l'essentiel des chapitres suivants.

MODES OPÉRATOIRES

Essais préléminaires - Réaction de Goldfinger.

Dans un ballon tricol purgé à l'azote sec, on verse 200 ml de xylène préalablement désséché par un séjour prolongé sur du sodium filé. Dans ces conditions, toujours sous azote, 5,5 g de sodium métal, sont introduits dans le ballon et mis sous forme de billes par fusion du sodium suivie d'un refroidissement brusque sous violente agitation. On ajoute alors au moyen d'une ampoule à brome une solution de 15 g de paradichlorobenzène dans 125 ml de xylène sec et le tout est soumis à l'ébullition au reflux sous agitation vigoureuse en atmosphère d'azote pendant plusieurs heures.

Dans ces conditions, il se forme lentement une masse de produits solides fortement colorée en bleu violacé. Lorsque le chauffage est arrêté, une addition d'éthanol après refroidissement provoque une réaction vigoureuse au cours de laquelle la masse solide disparaît. Il n'est ensuite possible d'isoler à partir de la solution aucun produit solide insoluble dans l'eau ou dans l'éthanol.

Préparation du n-butyle-lithium.

La préparation du *n*-butyle lithium est réalisée d'après GILMAN et coll. (148) dans l'éther de pétrole purifié par des lavages successifs à l'acide sulfurique concentré, lavé à l'eau jusqu'à pH neutre des eaux de lavage, séché et distillé sur chlorure de calcium, en ne retenant que les fractions passant entre 40 et 55 °C; l'élimination des dernières traces d'eau résulte d'un séjour de plusieurs jours de l'éther de pétrole sur du sodium métal filé.

Après purification du bromure de *n*-butyle par distillation (Eb = 101,6 °C), il est opéré comme suit :

— dans un tricol (fig. 1) purgé à l'azote, préalablement desséché par passage sur chlorure de calcium anhydre, on verse sous courant d'azote 200 ml d'éther de pétrole et 8 g de lithium métal, écrasé en lames fines, et découpé en petites bandes au-dessus du ballon, dans le courant d'azote.

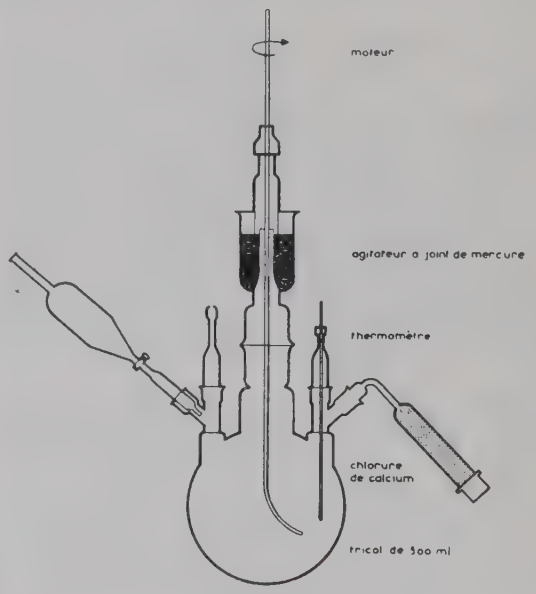


Fig. 1.

Une solution de 60 ml de bromure de *n*-butyle dans 100 ml d'éther de pétrole est alors ajoutée par petites fractions par l'ampoule à brome dans le récipient réactionnel, sous agitation, la température étant maintenue au voisinage de 0 °C au moyen d'un bain réfrigérant carboglace-éthanol.

Lorsque la réaction commence, une suspension noire apparaît dans le milieu réactionnel et des parties brillantes se développent sur les bandes de lithium métal. Au bout d'une demi-heure l'addition est terminée, la température du milieu est maintenue aux environs de 10 °C pendant 1 h.

Puis, l'agitation étant supprimée, les produits de la réaction sont conservés en l'état, à la température ordinaire, pendant une douzaine d'heures. Le mélange est ensuite décanté *soigneusement* puis filtré sous pression d'azote dans une colonne à double enveloppe (fig. 2) : l'enceinte intérieure sert à la décantation qui dure parfois plusieurs heures, l'enceinte extérieure à la filtration et

ces deux enceintes sont mises en communication par un siphon.

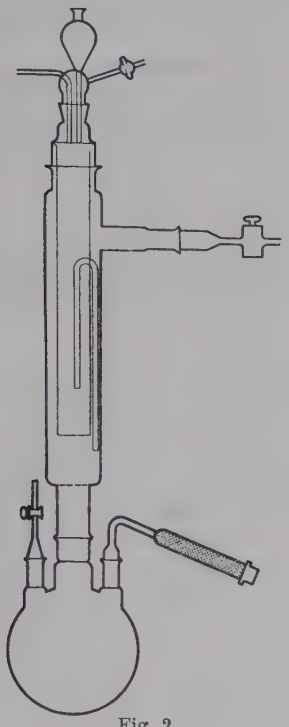


Fig. 2.

Quelque ml de la solution *claire* de *n*-butyle lithium sont alors prélevés et après destruction du *n*-butyle lithium, la lithine formée est dosée par l'acide chlorhydrique décinormal en présence d'héliantine.

Par ces opérations, il est possible d'obtenir avec un rendement voisin de 75 %, une solution claire de *n*-butyle lithium dans l'éther de pétrole, dont la concentration varie selon les cas de 2 à 4.10^{-3} mole/ml.

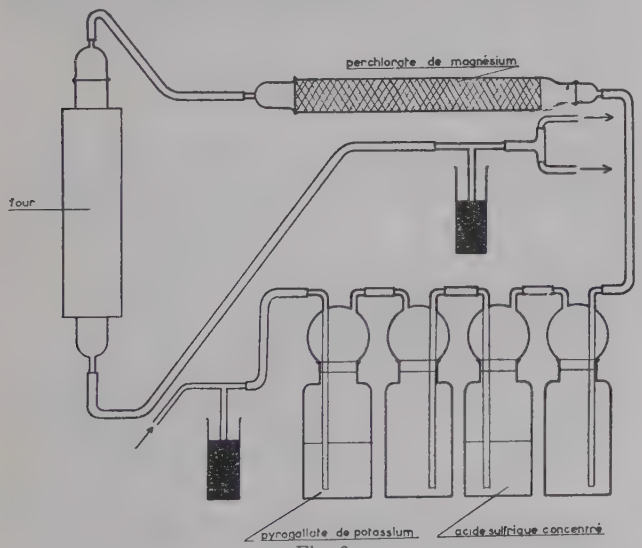


Fig. 3.

Purification de l'argon.

Il a été nécessaire pour la suite des opérations de pouvoir disposer d'une source d'un gaz absolument inerte quels que soient les agents chimiques à l'action desquels il pouvait être soumis. Ceci a été rendu possible par l'emploi d'argon, purifié comme suit : après barbotage dans une solution saturée de pyrogallate de potassium, puis dans une solution d'acide sulfurique concentrée et après passage sur du perchlorate de magnésium anhydre, le gaz est admis dans une enceinte chauffée à 800 °C contenant de l'uranium en tournures, qui dans ces conditions retient les dernières traces d'éléments, autres que les gaz rares, qu'il contenait encore (fig. 3).

Préparation et purification du paraphénylène dilithium.

200 ml de la solution de *n*-butyle lithium dans l'éther de pétrole sont placés sous atmosphère d'argon. Après addition de paradibromobenzène purifié par recristallisation dans l'éther éthylique (F = 87 °C), à raison d'environ une mole pour trois moles de *n*-butyle lithium, le mélange est agité vigoureusement pendant plusieurs heures à température ordinaire, puis abandonné pendant une journée sous atmosphère d'argon. On observe tout d'abord la dissolution partielle du paradibromobenzène, puis la reprécipitation *dans toute la masse du milieu réactionnel* d'un produit blanc jaunâtre, qui selon Gilman et coll. (148) serait du paraphénylène dilithium : ce composé est très peu soluble dans l'éther de pétrole ainsi que dans l'éther.

Ce mélange est filtré, sous pression d'argon (fig. 4) puis le filtrat est soumis à d'abondants lavages alternant l'éther de pétrole et l'éther jusqu'à ce que les solutions de lavage ne contiennent plus de produits lithiés, le contrôle se faisant par un dosage acidimétrique après hydrolyse. Le *p*-phénylène dilithium est alors conservé dans l'éther de pétrole ou dans l'éther pour être soumis aux différentes réactions d'oxydation.

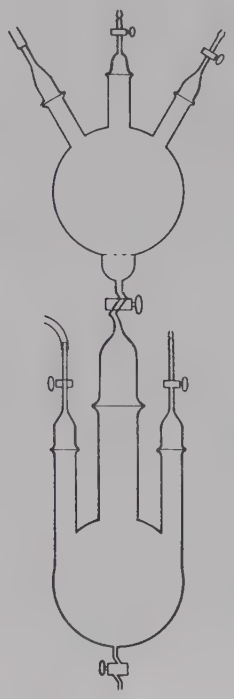


Fig. 4.

Préparation et purification du 4,4' diphényle dilithium.

A 200 ml d'une solution de *n*-butyle lithium dans l'éther de pétrole, on ajoute sous atmosphère d'argon une suspension de 4, 4'-dibromobiphényle, à raison de 1 mole par 4 moles de *n*-butyle lithium dans l'éther de pétrole. L'ensemble

est soumis à l'ébullition au reflux pendant environ 20 h, puis la solution ayant été chassée le solide déposé au fond du ballon est repris par environ 200 ml d'éther de pétrole.

Ce mélange est alors filtré sous pression d'argon puis soumis à la même purification que le *p*-phénylène dilithium.

Oxydation par l'oxygène.

Lorsque du *p*-phénylène dilithium se trouve à l'état solide au contact d'air ou de traces d'air, en l'absence de tout solvant, il se produit une réaction explosive d'oxydation qui conduit à un produit noir mal défini. Cette réaction se produit même à — 100 °C.

Si par contre une suspension de ces mêmes produits est traitée *par l'air sec* pendant plusieurs jours, puis par l'oxygène pour terminer l'oxydation, il se produit une réaction lente qui par l'intermédiaire de la formation de produits verts apparaissant immédiatement dès le contact des premières traces d'air avec la suspension laisse finalement déposer un produit brun; la solution est alors fortement colorée en brun.

La suspension est ensuite traitée par l'acide chlorhydrique normal en excès, et l'éther de pétrole est chassé. Un produit très peu soluble dans l'eau peut alors être isolé avec des rendements quasi quantitatifs. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther en donnant des solutions brunissant très rapidement à l'air.

Ce corps donne avec le molybdate d'ammonium la réaction caractéristique des diphénols sur le noyau (150), un dosage potentiométrique permet de vérifier que ce composé ne comporte qu'un seul noyau benzénique pour deux hydroxyles et que les valeurs des pK des deux acidités s'établissent au voisinage de 10. Ces propriétés permettent d'affirmer qu'il s'agit là d'hydroquinone, dont la formation est donc quantitative au cours de cette réaction.

Si l'on soumet, dans les mêmes conditions, à l'action de l'air du 4,4'-diphényle dilithium, les réactions que l'on peut observer sont en tous points semblables. Dans ce cas, par dissolution fractionnée dans l'éthanol et dans l'éther, il est possible de séparer trois fractions que les spectres infrarouges permettent d'identifier comme étant respectivement: du *p*-quaterphényle, des *p*-quaterphényles hydroxylés et des diphényles hydroxylés; ces résultats nous ont paru constituer des critères d'identification suffisants.

Préparation du bromure de cobalt anhydre.

Le bromure de cobalt II anhydre a été préparé d'après Ducelliez et Raynaud (147) par action du brome pur sur du cobalt métal en excès, en suspension dans l'éther éthylique préalablement désséché par un séjour prolongé sur du sodium filé.

L'addition de brome conduit à une réaction vive qu'il est nécessaire de contrôler en maintenant la température de la réaction aux environs de 15 °C au moyen d'un mélange réfrigérant.

Après une ébullition au reflux prolongée, destinée à terminer la réaction, les produits solides déposés au fond du récipient réactionnel sont décantés puis la solution est filtrée par passage sur un tampon de laine de verre. Toutes ces opérations sont réalisées sous atmosphère d'azote sec.

Le dessèchage complet de la solution est obtenu sous atmosphère d'argon par addition d'une solution de *n*-butyle lithium. Ce dernier réagit sur l'eau, donnant du butane et de la lithine, et l'excès réagit sur le bromure de cobalt en donnant du cobalt métal en suspension colloïdale, du bromure de lithium et de l'octane normal; on pourrait supposer à l'inverse que le *n*-butyle lithium réagit concurremment sur le bromure de cobalt et de l'eau ou qu'il réagit préférentiellement sur le bromure de cobalt, le métal en suspension colloïdale réagissant alors pour donner:

$$Co\downarrow + H_2O \longrightarrow CoO + H_2\uparrow$$

Quelque soient les mécanismes avancés pour expliquer cette réaction, un point essentiel se trouve mis en évidence: l'eau qui serait cause de réactions de terminaison, au cours d'une réaction sur des dérivés organométalliques est éliminée et aucune des impuretés introduites au cours de ces opérations ne risque de réagir sur ces mêmes composés organométaliques.

Dans ces conditions, la persistance d'une suspension colloïdale noire de cobalt indique que la solution est bien anhydre, et qu'elle peut être utilisée pour oxyder les dérivés lithiés sans que se produise aucune réaction parasite.

Oxydation par le bromure de cobalt.

L'addition, sous atmosphère d'argon, d'une solution de bromure cobalteux à une suspension dans l'éther de l'éther de pétrole de *p*-phénylène dilithium ou de 4,4'-diphényle dilithium provoque une réaction légèrement exothermique et le développement d'une suspension colloïdale noire dans le milieu réactionnel. Lorsqu'il ne se produit plus de réaction apparente, au bout d'une heure environ, l'ensemble des produits est maintenu à l'ébullition au reflux sous atmosphère d'argon pendant vingt-quatre heures en présence d'un excès de bromure de cobalt.

Le mélange réactionnel est alors traité par l'eau puis par une solution d'acide chlorhydrique normale. L'éther (ou l'éther de pétrole) est ensuite chassé par distillation et le milieu laisse dans ces conditions apparaître deux phases. Le solide est filtré et abondamment lavé à l'acide chlorhydrique normal jusqu'à ce que les solutions de lavage ne recèlent plus de cobalt (réaction négative au sulfocyanure d'ammonium), puis à l'eau jusqu'à pH neutre; après séchage et pesée, le produit brut est soumis à l'analyse.

En supposant que ce produit brut soit entièrement constitué par un mélange de *p*-polyphénylènes, les rendements de ces réactions qu'elles aient porté sur le *p*-phénylène dilithium ou sur le 4,4'-diphényle dilithium, calculés sur la base de la quantité de dérivé dibromé de départ sont d'environ 80 %.

Conclusion.

Le processus expérimental résumé par la figure 5 nous a permis d'obtenir avec de bons rendements des matériaux présentant les caractères d'insolubilité des parapolyphénylènes.

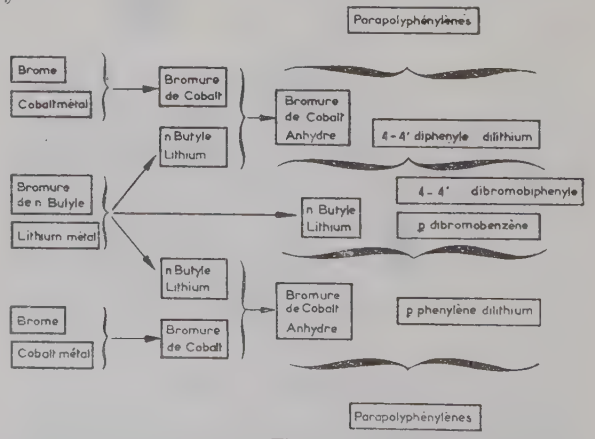


Fig. 5.

Il est nécessaire à présent de préciser la nature des

produits obtenus. Cette recherche des moyens d'identification constitue la seconde partie de notre travail que nous exposerons maintenant.

IV. — Méthodes d'analyse des mélanges de parapolyphénylènes.

4. 1. — *Principes des méthodes d'analyse.*

L'analyse immédiate et élémentaire des produits *p*-polyphényléniques est rendue délicate du fait des propriétés physiques et chimiques de ces corps.

Du point de vue de l'analyse immédiate, en effet, le fractionnement d'un mélange des produits de la série devient difficile par suite de l'élévation des points de fusion et d'ébullition ainsi que de la diminution de la solubilité de ces produits; celle-ci devient très faible lorsque la masse moléculaire augmente, le *p*-sexiphényle, par exemple, dont la masse moléculaire reste pourtant faible, fond à une température vraisemblablement supérieure à 500 °C.

Dans ces conditions et malgré la mise en œuvre de techniques avancées de séparation telles que la fusion de zone, la chromatographie en phase liquide ou vapeur à haute température et sous vide, aucune publication ne fait mention de l'isolement des produits de degré de condensation supérieur à six.

La mise en œuvre de l'analyse élémentaire conduit à des difficultés du même ordre, la faible réactivité des constituants des chaînes conduit à chercher ailleurs que dans les méthodes classiques opérant par combustion, la solution du problème. La caractérisation des composés parapolyphényléniques purs ne peut donc être effectuée que par les techniques physiques, en particulier spectrographiques.

Pour l'analyse des mélanges constitués par les termes supérieurs de la série, l'impossibilité de fractionner et la nécessité d'opérer sur l'état solide seront la source de difficultés supplémentaires.

Cependant des méthodes d'analyse spectrophotométrique permettant d'étudier la structure de composés insolubles ont été mises au point et peuvent être adaptées à l'analyse des parapolyphénylènes et de leurs mélanges.

Dans le domaine spectral infrarouge, une technique déjà classique permet le relevé des spectres de poudres diluées dans divers milieux dispersifs tels que la vaseline, l'hexachlorobutadiène, le bromure de potassium ou le téflon.

Plus précisément, Cannon et Sutherland (139) ont tracé les spectres infrarouge d'un grand nombre de composés aromatiques solides, dont le diphényle et le *p*-terphényle, en utilisant comme milieu dispersif la vaseline. De même Colichman et coll. (140) ont précisé le mode opératoire pour le tracé des spectres de *m*-terphényle solide dilué dans le bromure de potassium.

Par ces techniques et en particulier par l'emploi simultané de la vaseline et de l'hexachlorobutadiène comme milieux dispersifs, il est relativement aisé de tracer dans de bonnes conditions les spectres des poudres dans la totalité du domaine spectral compris entre deux et quinze microns.

Par ailleurs, l'examen des spectres déjà tracés, en solution ou à l'état solide, des termes *p*-polyphényléniques inférieurs laisse espérer la possibilité de mettre en évidence une évolution continue des profils de ces spectres, corrélative à la variation de la masse moléculaire.

Dans le domaine ultraviolet, Gillam et Hey (13) ont observé un comportement semblable des *p*-polyphénylènes, en comparant les spectres électroniques, tracés à partir de solutions, des termes inférieurs de la série.

De plus, des travaux récents de Kortüm et coll. (151, 152, 153) ont dégagé la possibilité de relever les spectres d'absorption dans ce domaine sur des produits solides, à partir de mesures portant sur la réflexion diffuse de pastilles de poudres dispersées dans des produits inactifs, tels que la silice, la magnésie, les halogénures alcalins.

Dans ces conditions, nous avons entrepris l'étude systématique de l'évolution des profils des spectres d'absorption, dans l'infrarouge et l'ultraviolet, des termes inférieurs de la série à l'état solide, en vue de dégager les lois de l'évolution des profils des spectres, d'extrapoler les résultats obtenus et de prévoir ainsi la forme des spectres des termes supérieurs.

Dans cette première série d'expériences, notre étude a porté sur les termes inférieurs de la série que nous avons pu réunir : le diphényle, les para-terphényle et quaterphényl sont produits industriellement et commercialisés; nous avons pu de plus disposer pour nos expériences de paraquinquiphényle et de parasexiphényle. Le premier fut mis à notre disposition par l'EURATOM et nous devons le second à l'aimable obligeance de M. le Professeur Kazuo Saito (111).

Dans un deuxième temps, la détermination de la nature et de la constitution des mélanges inconnus de parapolyphénylènes supérieurs préparés, en particulier, par notre méthode a été entreprise sur la base des résultats ainsi obtenus.

Pour cette analyse, il a été nécessaire de séparer tout d'abord dans les mélanges les termes inférieurs de la série, des produits que nous avons appelé « lourds ». Cette opération a été réalisée par extraction fractionnée, à l'aide de solvants de plus en plus puissants, des termes inférieurs; elle présente le double avantage de préciser la répartition des masses moléculaires dans les mélanges, pour les premiers termes, et d'isoler un mélange de produits de masse moléculaire relativement élevée, ce qui constitue le but initial de l'étude entreprise.

4. 2. — *Etude spectrophotométrique infrarouge des termes inférieurs de la série parapolyphénylénique.*

Le tracé des spectres infrarouge des parapolyphénylènes solides a été effectué sur des suspensions des poudres dans l'hexachlorobutadiène et dans le nujol, au moyen d'un spectrographe double faisceau, type Perkin Elmer 21.

La comparaison des spectres région par région dans les zones où apparaissent des bandes d'absorption permet d'établir une correspondance entre les bandes, d'un produit à l'autre de la série, et d'étudier l'évolution de leur position et de leur intensité en fonction de la masse moléculaire des produits considérés.

On trouve ainsi dans la région avoisinant 3 μ, les bandes de vibrations de valence CH aromatiques. Il est difficile de tirer de l'examen de cette région des informations autres que celles correspondant à la présence éventuelle, dans les produits analysés, de groupements OH ou CH aliphatiques dont les vibrations de valence sont également situées dans cette région.

Dans la région de 5 à 6 μ, se trouvent d'après Young, Du Vall, Wright (154) et Whiffen (155) des bandes secondaires peu intenses dont le profil plus que la position exacte des maxima est caractéristique du nombre et de la position des substituants sur un noyau déterminé (fig. 6) mais non de leur nature. Les observations de ces auteurs permettent d'interpréter les constatations faites quant à l'évolution des bandes dans les différents spectres de parapolyphénylènes pour cette région.

Ainsi le diphényle présente deux bandes fines à 5,13 et 5,32 μ alors que deux autres bandes plus faibles et moins bien formées apparaissent à 5,50 et 5,73 μ environ (fig. 7). Ces bandes sont très semblables à celles qui ont été décrites pour les composés aromatiques monosubstitués et sont donc liées à l'existence dans le diphényle de deux noyaux benzéniques monosubtitués ; le fait que le substituant soit un noyau benzénique ne modifie pas sensiblement le phénomène.

Dans cette même optique, la molécule de paraterphényle

apparaît comme constituée de deux noyaux benzéniques monosubstitués et d'un noyau paradisubstitué : les bandes

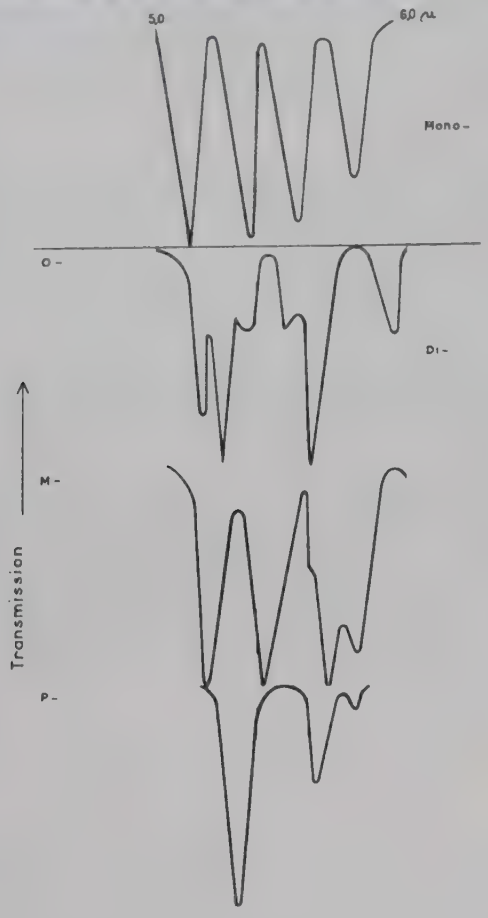


Fig. 6.

caractéristiques des noyaux monosubstitués devraient donc exister dans le spectre mais légèrement atténuées,

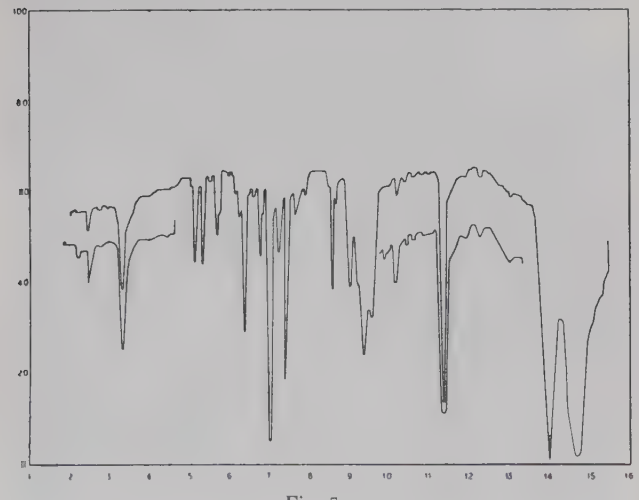


Fig. 7

pour une même quantité de produit traversée par le rayonnement, si on les compare aux bandes équivalentes du diphényle, car la concentration de ces noyaux est ramenée à 66 %. En même temps viendraient s'ajouter à ces bandes, les bandes caractéristiques des noyaux paradisubstitués, proportionnellement à la concentration de ces noyaux qui atteint ici 33 %. C'est effectivement ce que l'on peut observer (fig. 8) : sur le spectre apparaissent des bandes à 5,13 µ, 5,28 µ et 5,73 µ pendant que la bande mal formée de 5,50 µ s'élargit en une bosse peu profonde; ceci correspondrait au fait que l'une des bandes qui d'après les auteurs précités correspond aux noyaux paradisubstitués, se trouverait à 5,60 µ et viendrait se superposer à la bande mal formée des monosubstitués qui se trouve à 5,50 µ. En outre, on peut surtout constater la présence à 5,23 µ, avec une intensité importante, d'une bande qui est décrite comme étant caractéristique de la disubstitution *para* sur le noyau benzénique.

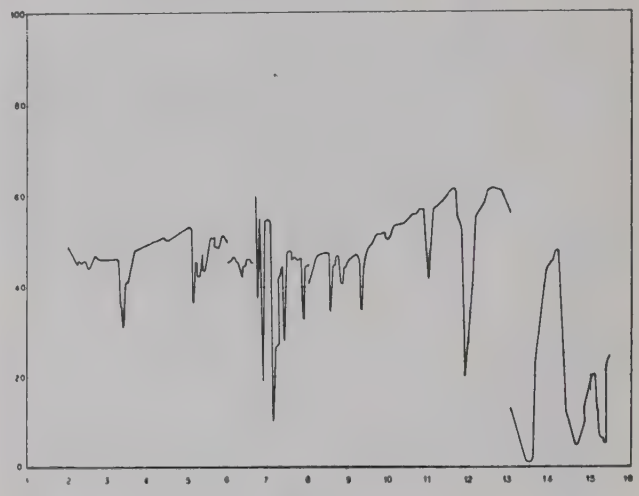


Fig. 8.

Pour le paraquaterphényle, les concentrations respectives de noyaux mono et paradisubstitués sont égales et il se produira donc une atténuation renforcée des bandes correspondant aux premières et une diminution parallèle de l'intensité de celles correspondant aux secondes (fig. 9).

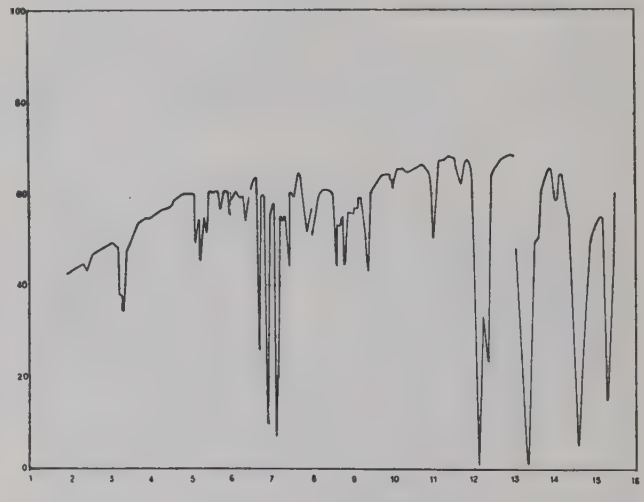


Fig. 9

Dans le cas des paraquinqui et sexiphényle, la même évolution peut également être observée (fig. 10, 11) mais on peut remarquer que la diminution d'intensité

des bandes attribuables aux noyaux monosubstitués est importante dans ces deux derniers cas.

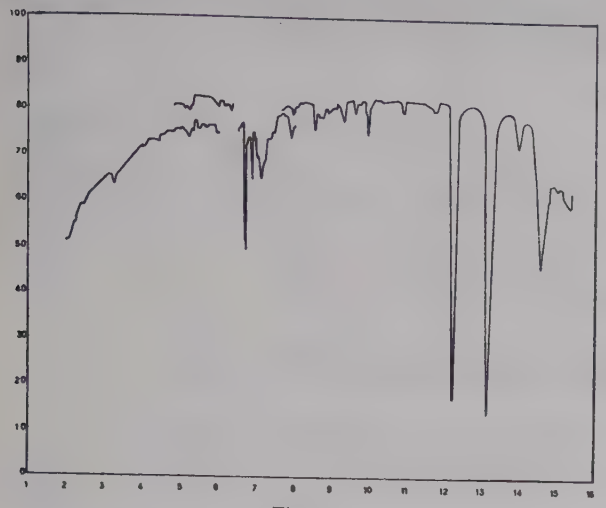


Fig. 10.

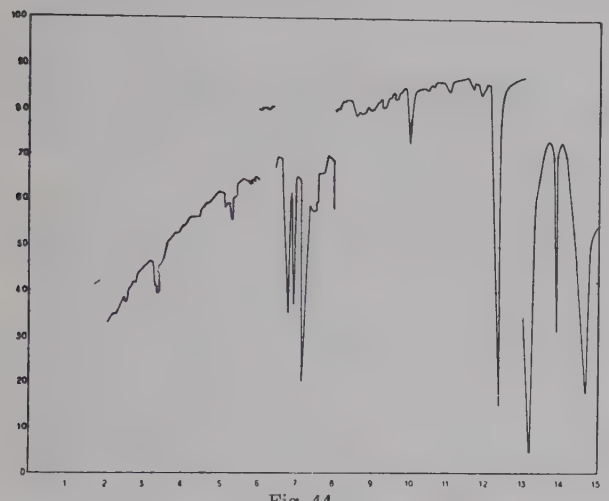


Fig. 11.

Il importe surtout de noter que ces bandes restent à des positions fixes lorsque la masse moléculaire des produits varie et que par conséquent on devra retrouver ces bandes, dans les spectres des parapolyphénylènes supérieurs, dans les mêmes positions. De plus, leur existence même constitue un élément d'identification important quant à la nature phénylique des produits.

Pour ces raisons, il doit être possible d'utiliser cette région du spectre, pour une détermination approximative du degré de condensation moyen d'un mélange de parapolyphénylènes; en effet, les intensités des bandes de 5,13 et 5,23 μ apparaissent respectivement liées à la concentration des noyaux mono et paradisubstitués dans une molécule parapolyphénylénique. Si nous supposons que l'absorption dans cette région répond bien à la loi de Lambert-Beer, nous avons :

$$D_1 = \log \frac{I_0}{I_1} = K_1 C_1 e$$

où K_1 est une constante, C_1 la concentration des noyaux monosubstitués dans la pâte et e l'épaisseur de pâte traversée; D_1 est la densité optique de la raie de 5,13 μ. On supposera que la constante K_1 est caractéristique de la bande et reste invariante quel que soit le parapolyphénylène considéré; nous aurons de même en considérant les noyaux benzéniques disubstitués :

$$D_2 = \log \frac{I_0}{I_1} = K_2 C_2 e$$

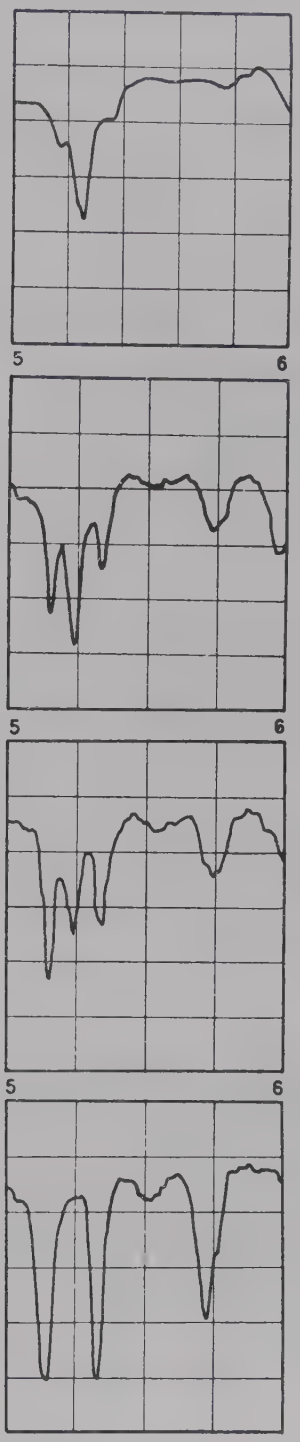


Fig. 7 bis. Fig. 8 bis. Fig. 9 bis. Fig. 11 bis.

les indices 2 se rapportant à ces noyaux, pour la bande de 5,23 μ. Pour un spectre d'un produit déterminé nous aurons donc :

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{K_1}{K_2} \times \frac{C_1}{C_2}$$

où C_1/C_2 est égal au rapport du nombre des noyaux mono et disubstitués dans la molécule.

L'hypothèse de l'invariance des constantes K_1 et K_2 peut être vérifiée directement au moins pour les premiers termes; les valeurs trouvées des rapports $\frac{K_1}{K_2}$ pour les parater-, quater- et sexiphényle, respectivement 0,71, 0,76 et 0,82 ne permettent pas de trancher définitivement quant à l'existence d'une variation de ce rapport, mais il faut noter que l'écart entre ces valeurs reste relativement faible, en tous cas de l'ordre de grandeur des erreurs systématiques commises dans l'évaluation des densités optiques correspondant à de telles bandes très voisines l'une de l'autre.

D'autre part, il faut remarquer que la valeur du rapport C_1/C_2 ne peut être quelconque dans le cas d'un composé parapolyphénylénique *défini* car dans une chaîne comportant N noyaux, il y a deux noyaux monosubstitués aux extrémités de la chaîne et par suite N — 2 noyaux disubstitués. Ce rapport ne pourrait donc prendre, dans ce cas, que la suite des valeurs :

$$\frac{2}{N-2}$$

N étant un nombre entier quelconque.

Dans le cas d'un mélange de parapolyphénylènes, le rapport C_1/C_2 pourra se trouver compris entre deux termes de la série précédente et l'on pourra ainsi déterminer par interpolation une masse moléculaire moyenne.

En résumé, cette détermination se fera donc, ici, par étalonnage interne des intensités relatives des bandes et ne pourra donner que des résultats peu précis, tant du fait de la nature même de la méthode employée opérant sur l'état solide et des hypothèses qu'elle nécessite que du fait de la diminution importante de l'intensité de la bande de 5,13 μ dans les spectres des produits lourds.

L'examen des autres régions du spectre aura pour but de chercher les moyens de remédier à cette incertitude et d'assurer les résultats de l'identification permise par l'étude de la région de 5 à 6 μ des spectres des parapolyphénylènes.

La région de 6 à 7,5 μ sera particulièrement favorable pour atteindre ce dernier objectif ainsi qu'il découle en effet des observations de Barnes et coll. (156), Randall et coll. (157), Cannon et Sutherland (139), Colthup (158), Whiffen (155), Josien et Lebas (159), Fuson et Josien (160), Lecomte (161) et Bellamy (162) principalement, travaillant sur les produits de la série, substitués ou non.

Comme le montre, en effet, le tableau I, le spectre infrarouge varie peu dans cette région, en ce qui concerne le dénombrement des raies, lorsque l'on passe de l'un des produits de référence à un autre.

TABLEAU I

Produits	6,25 μ	6,35 μ	6,75 μ	6,85 μ (*)	7 μ	7,15 μ (*)	7,25 μ	7,45 μ
Diphényle	tf	m	f	»	ti	»	m	i
p-terphényle	ttf	f	m	i	»	ti	m	m
p-quaterphényle	»	tf	i	i	»	ti	m	f
p-quinquiphényle	ttf	ttf	ti	ti	tf	ti		
p-sexiphényle	»	»	ti	ti	»	ti	tf	tf

Spectres infrarouges des premiers termes de la série *p*-polyphénylénique de la région de 6 à 7,5 μ.

Légende :

ttf : absorption peu décelable;
tf : absorption très faible.
t : bande peu intense.
m : absorption moyenne.
i : grande absorption;
ti : bande très intense;
(*) Ces bandes sont sujettes à de très légers déplacements continus inférieurs à 0,10 μ au voisinage de la position indiquée.

D'une façon plus précise, il est nécessaire de remarquer que la bande de 6,75 μ augmente en intensité quand la masse moléculaire augmente pour les produits de la série, alors que les bandes de 6,25, 6,35, 7,25, 7,45 μ subissent une évolution inverse.

Cependant le diphényle n'a pas exactement le même comportement que les autres corps de la série, son spectre ne laissant pas apparaître de bandes à 7,15 et 6,85 μ alors qu'il possède par contre une bande à 7 μ très intense, qui a pratiquement disparu dans les autres spectres.

Il faut d'ailleurs noter que la disparition de la bande de 7 μ coïncide avec l'apparition simultanée des deux bandes voisines de 6,85 et 7,15 μ et que ces deux bandes sont sujettes à des déplacements faibles et continus en longueur d'onde de l'ordre de 0,10 μ, quand la masse moléculaire augmente. Ces deux dernières bandes apparaissent donc liées à l'existence des noyaux benzéniques *para* disubstitués dans la chaîne, sans qu'il soit possible, étant donné la faible intensité du phénomène de déplacement, d'en tirer des conclusions précises.

Dans l'ensemble, et compte-tenu de ces remarques, la superposabilité des spectres des parater-, quater-, quinqui-, sexiphényle permet de conclure que l'existence dans cette région des bandes d'absorption répertoriées ci-dessus, dans le spectre d'un produit inconnu, constituera un critère d'identification important.

La région comprise entre 8 et 10 μ, se prête très peu au contraire à l'analyse des produits parapolyphénylèniques Les spectres des composés aromatiques, en effet, laissent tous apparaître dans cette région une série de bandes d'absorption de faible intensité, dont la position varie considérablement selon la constitution des composés, la nature, la masse et le nombre des substituants (162).

Ces bandes qui correspondraient, d'après Randle et Whiffen (163, 164, 165) à des vibrations de déformation CH dans le plan, sont très nombreuses et la complexité apparente des spectres dans cette région, en rendent très difficile l'emploi aux fins analytiques.

Les spectres des produits de référence mettent en évidence cette difficulté, aucune des bandes notées dans la région de 8 à 10 μ ne possédant de caractères d'évolution continue évidents lorsque la masse moléculaire varie.

L'examen du domaine spectral compris entre 10 et 15 μ, résumé dans le tableau II montre, qu'au contraire

de la précédente cette région peut permettre d'identifier et d'analyser des produits parapolyphényléniques.

p-quaterphényle, 12,22 μ et 12,28 μ dans les *p*-quinqui et sexiphényle respectivement.

TABLEAU II

| | | |

services : en particulier, elle peut permettre de déceler et même de doser approximativement les impuretés contenues dans un mélange de parapolyphénylènes analysé, par comparaison avec un étalon connu. Nous utiliserons ainsi la région de 2,90 μ où se trouvent les bandes d'absorption OH, pour doser les fonctions phénols apparaissant dans certains produits comme impuretés.

Il est toutefois nécessaire d'assurer les résultats de l'analyse infrarouge par une autre méthode : les résultats de l'étude spectrophotométrique ultraviolette des termes inférieurs de la série nous montrerons que l'on peut atteindre cet objectif par cette voie.

4. 3. — Etude des spectres électroniques des termes inférieurs de la série parapolyphénylénique.

L'étude spectrophotométrique dans le domaine ultraviolet des parapolyphénylènes, entreprise par Gillam et Hey (13) sur des solutions, était rendue très malaisée par la très faible solubilité de ces produits. Ces auteurs n'ont pu, dans ces conditions, déterminer que la position du maximum d'absorption du parasexiphényle, car la solubilité de celui-ci dans le chloroforme n'est que de 0,000 37 %. Malgré ces difficultés, Gillam et Hey ont tracé les spectres ultraviolet en solution des termes inférieurs de la série parapolyphénylénique, jusqu'au parasexiphényle. Il ressort en résumé de leur étude, que les spectres d'absorption sont constitués d'une bande unique, dont le maximum se déplace d'une façon continue quand la masse moléculaire varie, ainsi que le montre le tableau III extrait de leur publication.

TABLEAU III

Composé	M	Maximum d'absorption en A	
		dans l'hexane	dans le chloroforme
Diphényle.....	154	2 460	2 515
p-terphényle	230	2 760	2 800
p-quaterphényle ..	306	2 920	3 000
p-quinquiphényle .	382	—	3 100
p-sexiphényle.....	458	3 080	3 175

A propos de ces résultats, il faut remarquer que la position du maximum n'est pas une fonction linéaire de la masse moléculaire, mais qu'au contraire celle-ci tend vers une position limite lorsque la masse moléculaire atteint une valeur suffisamment élevée; en outre, cette position est fonction de la nature du solvant employé.

Enfin, les résultats publiés par ces auteurs mettent nettement en évidence par ailleurs (fig. 13 et 14) que les fronts de la bande d'absorption dans le domaine des longueurs d'onde ultraviolettes proches du visible subissent également un déplacement comparable à celui du maximum; celui-ci semble cependant de plus grande amplitude.

Les études de Gillam et Hey ont également porté sur les produits de la série *m*-polyphénylénique : il apparaît que du point de vue de la spectrographie ultraviolette, les branchements méta ne produisent aucune modification du spectre d'absorption; plus précisément, les résultats obtenus montrent, par exemple, que tous les produits uniquement méta-polyphénylèniques ont un maximum d'absorption voisin de celui du diphényle, et que le coefficient d'absorption molaire peut même être calculé approximativement pour un corps donné de la série en considérant qu'il est formé de la juxtaposition de noyaux benzéniques en résonance diphénylique avec chacun de leurs voisins.

L'ensemble de ces données montre que la spectrophotométrie ultraviolette peut être une méthode d'analyse précieuse pour la caractérisation des parapolyphénylènes. Elle sera le complément de l'analyse spectrophotométrique infrarouge et renseignera en outre directement sur le degré de conjugaison de la molécule, paramètre susceptible d'être en relation avec le niveau de conductivité, pour peu que l'on sache tracer les spectres d'absorption ultraviolet des termes supérieurs de la série.

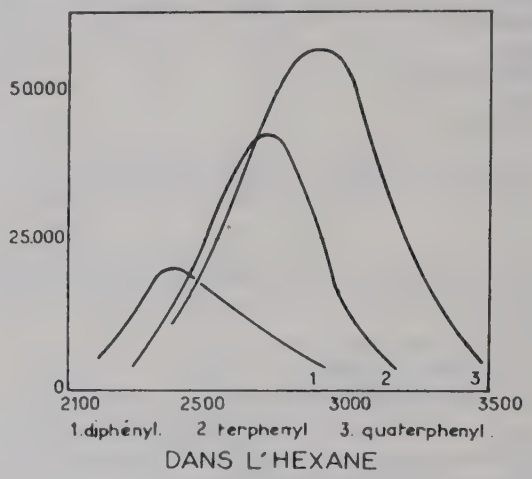


Fig. 13.

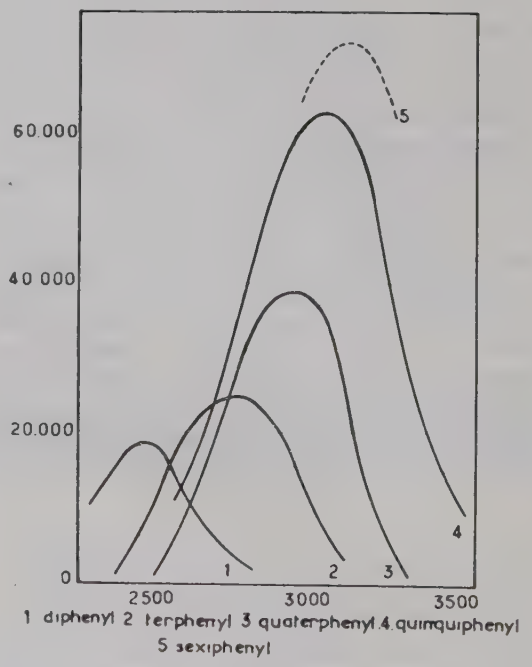


Fig. 14.

Cette transposition aux polyphénylènes devient possible, à partir d'un travail de Kortüm et coll. (151, 152, 153). Ceux-ci ont développé récemment une méthode d'analyse spectrophotométrique ultraviolette par réflexion opérant sur des poudres de produits solides.

Dans cette méthode, au lieu de mesurer le coefficient d'absorption par une méthode opérant en transmission, c'est le coefficient de réflexion diffuse d'une pastille du

produit, réduit en poudre fine et dispersée dans un milieu inactif du point de l'absorption ultraviolette, que l'on soumet à la mesure.

Dans ces conditions, comme l'ont montré KUBELKA et MUNCK (166) et SCHUSTER (167), il existe une relation entre le coefficient de réflexion diffuse et le coefficient d'absorption défini par la loi de Lambert-Beer.

Le conditionnement de l'éprouvette de mesure est nécessité par le fait que la réflexion directe ou « cartésienne » du produit absorbant conduit à des mesures aberrantes du coefficient de réflexion diffuse dans les régions d'absorption maximale. En effet, la réflexion cartésienne obéit à la loi de Fresnel, qui dans le cas d'une incidence normale, donne pour valeur du coefficient de réflexion

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2\chi^2}{(n+1)^2 + n^2\chi^2}$$

où n est l'indice de réfraction et χ le coefficient d'absorption du milieu. Lorsque χ est grand, c'est-à-dire au voisinage du maximum d'absorption, on voit que le coefficient de réflexion devient voisin de 1.

En dispersant le produit analysé dans un produit inactif on peut, comme l'ont montré KORTUM et BRAUN (153) amener à des valeurs acceptables le coefficient de réflexion cartésienne même au voisinage des longueurs d'onde correspondant aux absorptions maximales.

En utilisant, au cours de mesures de l'absorption de l'anthracène dans l'ultraviolet, des milieux de dispersions tels que la silice, la magnésie ou le chlorure de potassium en pastilles, formées par compression sous des pressions voisines de 100 kg/cm², d'environ 2 mm d'épaisseur (soit d'épaisseur pratiquement infinie), avec des concentrations voisines de 10^{-5}, KORTÜM et BRAUN (153) ont pu faire des mesures absolues et en déduire la valeur des coefficients d'absorption molaire.

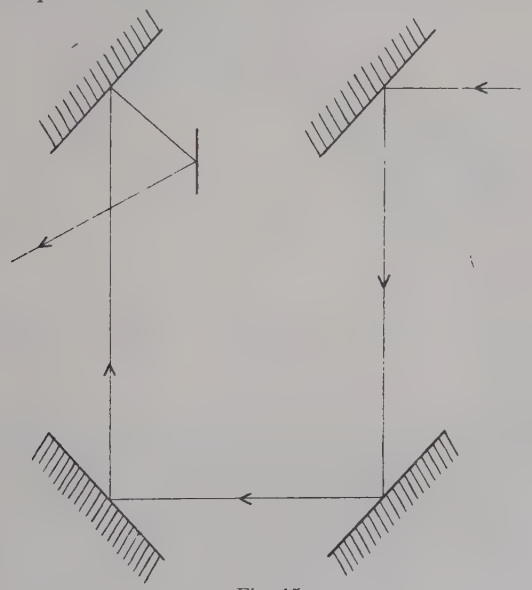


Fig. 15.

Cette méthode nous a paru susceptible de conduire à l'obtention des spectres ultraviolets des para-polyphénylènes à l'état solide. Pour cela nous avons utilisé un spectrophotomètre JOBIN Yvon, type Maroc, simple faisceau, permettant le tracé des spectres, point par point, muni d'un dispositif périscopique pour l'étude par réflexion. La géométrie du trajet des rayons lumineux était telle que la réflexion cartésienne sur la surface des pastilles était éliminée par absorption sur la surface de la chambre de mesure. Seule une partie de la lumière diffusée arrivait aux cellules photoélectriques, mais les manipulations ont été faites de telle façon que la géométrie de l'ensemble de l'appareil reste la même pour toute les mesures (cf. fig. 15).

Cet appareillage, techniquement très en retrait sur celui utilisé par KORTÜM et coll., avait donc des possibilités moindres, et nous avons jugé nécessaire d'effectuer une étude expérimentale préalable de la méthode.

Comme milieu dispersif, nous avons utilisé la magnésie RP Prolabo, une pastille de la même magnésie pure étant prise comme référence lors du tracé des spectres.

La mise en pastille a été faite au moyen d'une presse Weber, susceptible de donner, par compression de 100 kg/cm², des pastilles d'environ 13 mm de diamètre.

Pour obtenir des pastilles reproductibles, il a été nécessaire de précomprimer la magnésie, puis après broyage de la pastille ainsi obtenue, de mélanger intimement le produit analysé et cette magnésie. Les pastilles résultant de ces opérations n'étaient toutefois pas homogènes; ce résultat n'a pu être acquis que par une nouvelle opération de broyage et de pastillage.

Nous avons considéré comme un test valable de la reproductibilité, le fait que trois pastilles de *p*-terphényle réalisées dans ces conditions, par dispersion de 5 mg de produit dans 500 mg de magnésie donnaient des spectres superposables à mieux que 1 % près.

A propos de ces spectres, il nous faut toutefois remarquer que s'ils sont bien constitués d'une seule bande d'absorption, le maximum d'absorption est situé à 3 000 Å, au lieu de 2800 Å dans le cas des solutions.

Ceci nous a semblé indiquer que l'état physique du corps analysé influait considérablement sur le spectre ultraviolet, constatation déjà faite par GILLAM et HEY dans le cas des solutions.

Afin d'obtenir une confirmation de ces résultats et de contrôler du point de vue qualitatif la valeur de la méthode nous avons alors entrepris de tracer les spectres ultraviolet du rubrène et du naphtacène à l'état solide. (cf. fig. 16, 17).

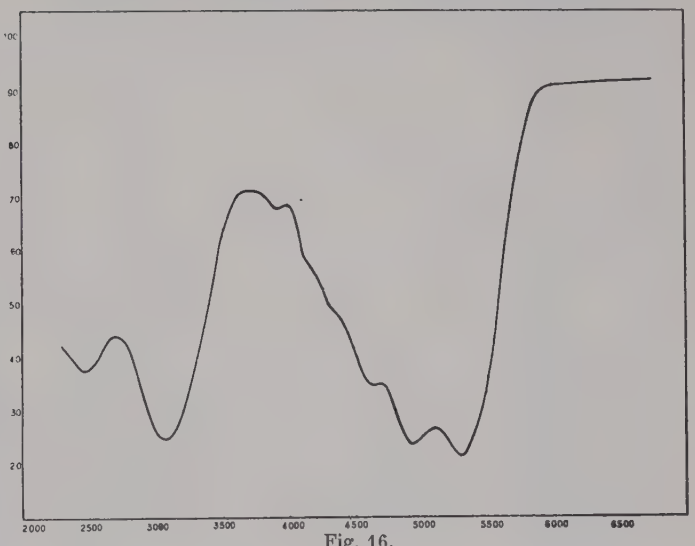
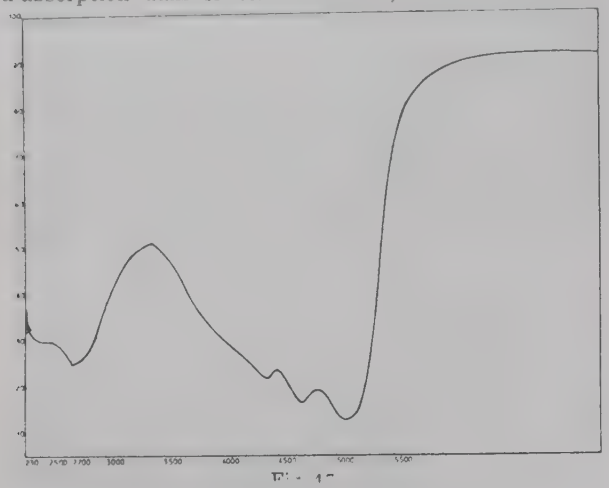


Fig. 16.

Ces spectres tracés avec notre appareillage, selon la méthode de mesure que nous venons d'exposer possèdent qualitativement les mêmes caractères quant, à la forme générale que ceux obtenus antérieurement à partir de solutions par WILLEMART (168, 169). Du point de vue quantitatif, les spectres semblent pouvoir dépendre de l'état physique du composé étudié, sans que l'on puisse cependant conclure dans tous les cas à l'existence d'un déplacement des bandes d'absorption ultraviolette.

Les spectres du rubrène, en effet, paraissent être superposables qu'ils soient tracés à partir de poudres ou de solutions. Le spectre du rubrène solide montre trois bandes

d'absorption dans le visible à 4650, 4950 et 5300 Å et



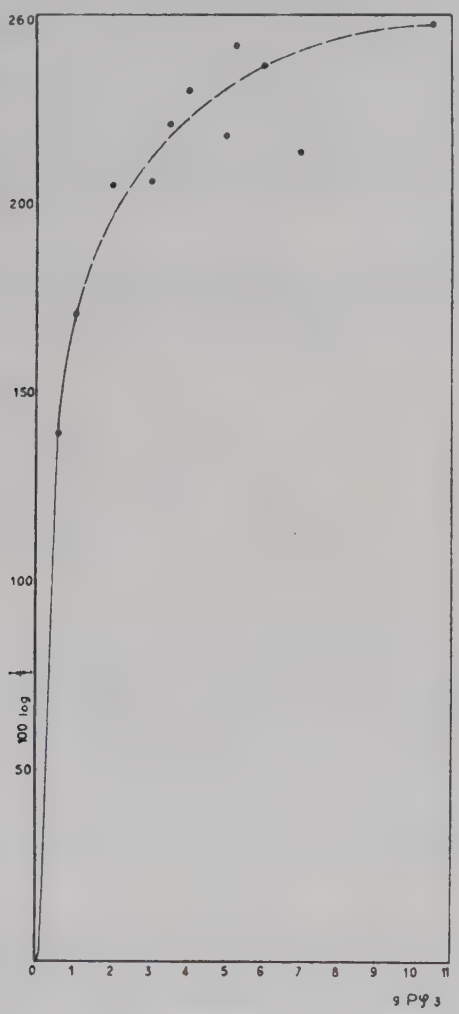


Fig. 18.

trois autres bandes importantes à 2500, 3050 Å dans l'ultraviolet ainsi que plusieurs autres bandes faibles dans l'intervalle compris entre ces deux domaines dont la plus importante est située à 3900 Å, alors que Willemart donne pour ce même corps des positions de maximums d'absorption à 4650, 4950 et 5300 Å pour les seules bandes situées dans le visible, les autres domaines n'ayant pas été explorés.

Par contre, les spectres du naphtacène apparaissent très sensibles à l'état physique du composé. Ceci ressort de l'examen du tableau IV qui montre que les bandes sont en des positions différentes, selon que les spectres sont tracés à partir de poudres ou de solutions. En outre, ainsi que le signale Willemart le spectre est sensible à la nature du solvant employé.

TABLEAU IV

Maximum d'absorption du Naphtacène.

Solide.....	5 000-4 700-4 400-4 200 et 4 000	dépression entre 2 700-2 400
Dissous dans C_6H_6.	4 750-4 450-4 200	
Dissous dans CS_2..	4 850-4 550-4 300	
Dissous dans $CHCl_3$.	4 730-4 450-4 190-3 950	3 750 f, 3 560 tf : 2 955

Les lettres f et tf signalent que Willemart a noté que ces bandes sont faibles et très faibles.

Tenant alors pour assurée la valeur de l'analyse spectrophotométrique ultraviolette à l'état solide du point de vue qualitatif, nous avons cherché dans quelles conditions cette méthode pourrait donner des résultats quantitatifs. Pour cela nous avons entrepris de tracer les spectres ultraviolet de pastilles de paraterphényle dans la magnésie à des concentrations variables.

Cette étude expérimentale est résumé par les courbes (fig. 18 et 19) qui donnent la variation de l'absorption en fonction de la concentration.

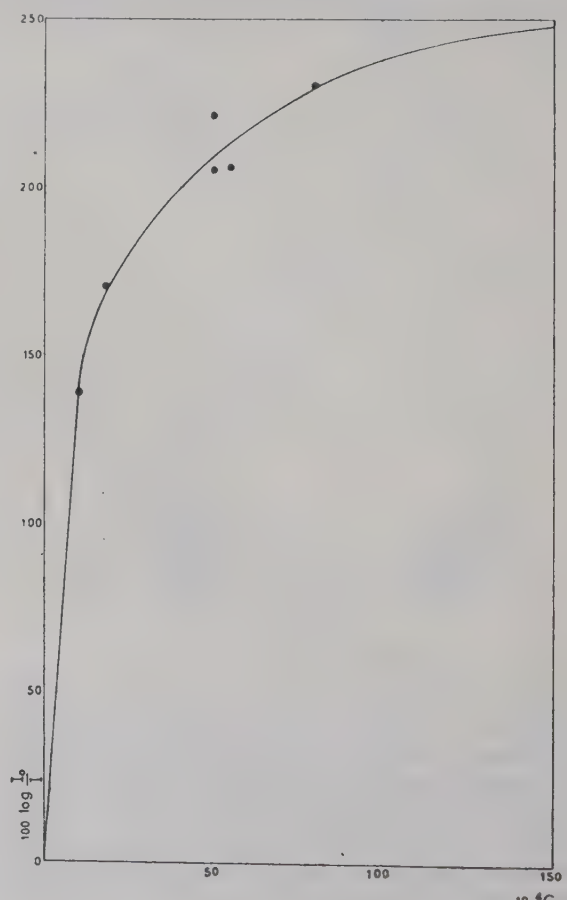


Fig. 19.

Ces données permettent de conclure que l'absorption n'a de chances d'être proportionnelle à la concentration ou à la quantité de produit que pour des concentrations inférieures à 10^{-3}, et que pour les concentrations supérieures, elle est peu dépendante de la masse ou de la concentration du produit analysé, contenu dans une pastille de magnésie.

L'analyse quantitative au moyen de la spectrophotométrie ultraviolette ne peut donc être entreprise que pour des concentrations inférieures à 10^{-3}. Dans ce domaine et pour notre appareillage les énergies lumineuses diffusées deviennent trop faibles et ne permettent plus la mesure.

Nous nous sommes dès lors attachés à étudier l'évolution des spectres ultraviolet des termes inférieurs de la série parapolyphénylénique en nous bornant au strict point de vue qualitatif. Nous devons d'ailleurs remarquer, que même dans ce cas, la non applicabilité de la loi de Beer ne nous permet d'attacher au profil des spectres obtenus qu'une valeur qualitative.

Pour cette étude nous avons utilisé des pastilles contenant environ 7 mg de produit dispersé dans 700 mg de magnésie, soit des concentrations pondérales voisines de 10^{-2}. Le tracé des spectres des di, *p*-ter, *p*-quater, *p*-quinqui et *p*-sexiphényle (fig. 20) montre que l'évolution est très sensiblement différente, selon que l'on considère ces produits à l'état solide ou en solution.

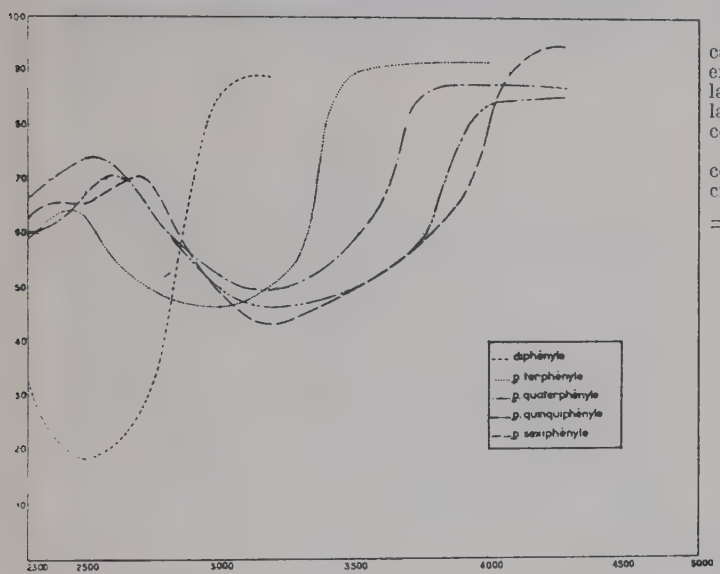


Fig. 20.

Ces spectres sont bien tous constitués d'une bande unique mais le maximum d'absorption subit dans le cas des solides une évolution asymptotique beaucoup plus rapide comme le montre la comparaison des tableaux III et V.

La variation asymptotique de la position du maximum exclut que celle-ci puisse être utilisée pour la caractérisation des parapolyphénylènes supérieurs. La variation du front de bande par contre, semble ne présenter d'asymptote que rejetée beaucoup plus loin. Cette position du front de bande pourra donc être utilisée pour l'évaluation qualitative du degré de conjugaison des termes les plus lourds dans un mélange de *p*-polyphénylènes.

Il nous faut noter que la méthode que nous avons employée, ne pouvait pas nous permettre de tracer les spectres dans un domaine de longueur d'onde situé au-dessous de 2 300 Å, car alors, l'énergie diffusée lors de la réflexion sur les pastilles était inférieure au seuil de détection des cellules employées pour la mesure.

Cela pourrait être la cause d'une anomalie du spectre d'absorption du parasexiphényle, où apparaît une deuxième bande faible à 2 500 Å. En effet, les spectres des para-quater et quinquiphényle montrent à 2 500 Å une augmentation de l'absorption qui pourrait correspondre au début d'une bande évolutive de faible intensité située à des longueurs d'onde inférieures. Cette bande correspondrait à celle présente également dans le spectre du paraterphényle, tracé à partir d'une solution de ce dernier dans le cyclohexane, et situé à 2 130 Å. (Cf. fig. 21).

TABLEAU V

Spectre d'absorption des parapolyphénylènes solides dispersés dans la magnésie.

Composé	Position du Maximum en Å	Position du Front de bande en Å (*) (*b*)
Diphényle	2 500	2 900
p-terphényle.....	3 000	3 400
p-quaterphényle	3 180 (*) (*a*)	3 700
p-quinquiphényle	3 210 (*) (*a*)	3 900
p-sexiphenyle	3 195 (*) (*a*)	4 000

(*) (*a*) Les valeurs ainsi indiquées ont été obtenues par l'application de la règle du diamètre et ne tiennent pas compte des erreurs commises lors de la mesure. Elles permettent d'apprécier la marge d'erreur à 25 Å et donc de fixer entre 3 175 et 3 225 Å la position des maximums d'absorption pour les trois composés considérés ici.

(*) (*b*) La position ici indiquée du front de bande est celle correspondant au point d'inflexion apparent dans la région de croissance rapide de l'énergie réfléchie.

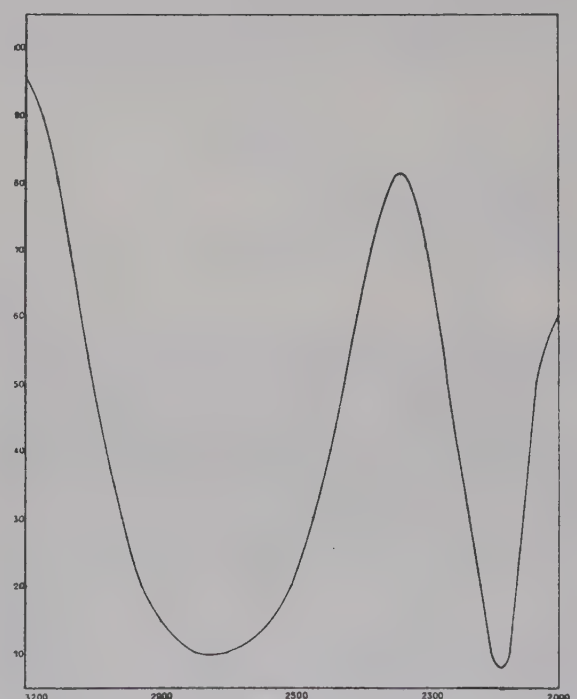


Fig. 21.

Mais cette particularité du spectre pourrait également être due à la présence d'impuretés dans les échantillons, notamment des para-quinqui et sexiphényle, la bande d'absorption située à 2 500 Å dans le spectre de ce dernier

pouvant alors être attribuable à un produit métaphénylénique; de ce point de vue, nous rappellerons que nous avons déjà été conduit à admettre la présence dans ces produits de faibles quantités d'impuretés.

En ce qui concerne les profils des spectres, une observation complémentaire peut être faite, qui du point de vue de l'utilisation de cette méthode pour la caractérisation des parapolyphénylènes, et même pour l'étude de leurs propriétés physiques, paraît ouvrir des perspectives intéressantes.

En effet, de tous les spectres d'absorption ultraviolet des parapolyphénylènes inférieurs solides, seul celui du diphényle présente une bande d'absorption dont le profil soit symétrique. Pour les autres composés, tout se passe comme si cette bande d'absorption possédait une structure non séparable dans les conditions du tracé des spectres, cette bande étant en fait constituée de deux bandes.

Les déplacements des maximums de ces deux bandes seraient une fonction monotone de la masse moléculaire; ceux-ci tendraient asymptotiquement vers une position limite située pour la première de ces bandes aux environs de 3 200 Å, le deuxième maximum ayant une évolution beaucoup plus lente vers sa position limite.

Cette interprétation nous a été suggéré par la considération de la forme de la branche de la bande d'absorption située vers le visible qui se déforme progressivement lorsque l'on passe du *p*-ter au *p*-sexiphényle, laissant même apparaître dans les spectres des *p*-quinqui et sexiphényle une partie sensiblement linéaire.

Dans ces conditions, il apparaîtrait comme normal que le front supérieur de la bande d'absorption, que l'on pourrait dans cette hypothèse considérer comme le front supérieur de la deuxième bande, tende vers une position limite beaucoup plus lentement que le maximum apparent de la bande d'absorption.

Ceci apparaît nettement dans le tableau V ou par la comparaison des courbes retraçant l'évolution des maximums et des fronts de bande en fonction du nombre des noyaux benzéniques dans la chaîne des produits de la série (cf. fig. 22).

Un tel comportement des spectres des parapolyphénylènes solides se différencie nettement de celui que l'on peut observer sur les spectres des mêmes produits tracés à partir de solutions. En dehors de l'évolution beaucoup moins rapide des maximums d'absorption, déjà signalée par ailleurs, lors d'un premier examen comparé des spectres des produits solides et dissous, les profils des bandes d'absorption dans ce dernier cas semblent rester symétrique, au moins pour les termes inférieurs dont il a été possible de réaliser des solutions.

Cette dernière remarque suggère que les propriétés physiques des parapolyphénylènes solides, en particulier celles résultant de la structure électronique des molécules, seront notablement différentes de celles que l'on aurait pu prévoir par le seul examen des spectres des solutions, et en particulier dépendront fortement des modifications des structures électroniques des molécules imposées par les interactions dans les solides. Un tel examen des spectres électroniques tracés à partir des produits solides pourra se révéler comme un outil précieux pour l'étude des propriétés dans ce même état.

De plus, en ce qui concerne le but initial de ce travail d'analyse spectrophotométrique ultraviolette, il apparaît que l'examen des profils des spectres et principalement de la position du front supérieur de la bande d'absorption des spectres des solides sera un nouveau moyen de caractériser les parapolyphénylènes de degré de condensation supérieur à six.

Conclusions.

Nous sommes parvenus, au terme de cette étude des propriétés spectrophotométriques des termes inférieurs de la série parapolyphénylénique, à un ensemble de conclusions positives en ce qui concerne les possibilités d'identification par cette voie des termes supérieurs de la série.

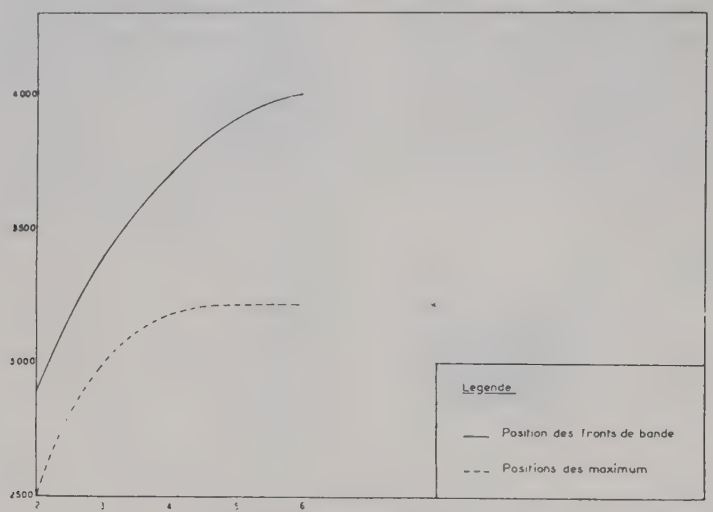


Fig. 22.

Il nous reste à mettre en œuvre cette méthode et à l'appliquer notamment à l'analyse des mélanges de parapolyphénylènes de degré de condensation supérieur à six.

Nous devons toutefois remarquer, que par son principe même, cette méthode recèle deux sources importantes d'erreur. Celles-ci viendront d'une part du fait que les identifications sont le résultat de l'emploi d'extrapolations de lois d'évolution des spectres, qui ne sont jamais linéaires, même approximativement, dans le domaine d'utilisation.

D'autre part, la formulation de ces lois est le fruit d'une étude comparative des profils des spectres. Leur validité est donc conditionnée par celle des hypothèses implicites selon lesquelles les correspondances, que nous avons établies entre bandes pour les différents produits étalons, sont bien valables, c'est-à-dire qu'aux bandes d'absorption utilisées de profils identiques, correspondent des modes de vibrations identiques.

Pour une part importante, ces incertitudes pourront être levées par la prise en considération de la convergence des informations que nous pourrons recueillir par l'application simultanée des différentes possibilités d'identification que nous avons dégagées.

Outre ces données permettant l'analyse, une autre conclusion concernant cette fois l'apparition éventuelle d'une conductivité peut être tirée de l'étude spectrographique ultraviolette. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, en effet, les spectres ultraviolets des parapolyphénylènes solides diffèrent notablement des spectres des mêmes produits dissous, en particulier par l'assymétrie des bandes d'absorption.

La seconde bande mobile aurait un maximum déplacé du côté des longueurs d'ondes visibles et ceci d'autant plus que le degré de conjugaison des matériaux est plus élevé, si l'on prend comme référence la position du maximum des bandes pratiquement fixes.

Nous avons tenté d'établir un lien entre ces propriétés spectrales particulières des parapolyphénylènes solides et celles des complexes moléculaires. A ces derniers correspondent en effet, ainsi que le pose la théorie de Mulliken (173, 174) des spectres d'absorption ultraviolet composites laissant apparaître, outre les bandes propres d'absorption de chacun des constituants du complexe une bande fine d'absorption liée à la formation du complexe. Cette dernière possède un maximum, situé à des longueurs plus élevées, que ceux des bandes d'absorption caractéristiques des constituants initiaux.

Selon la théorie de Mulliken, ces complexes moléculaires seraient des complexes de transfert de charge, c'est-à-dire posséderaient une structure électronique descriptible par deux formes mésomères, mettant en jeu des transferts électroniques d'une orbitale moléculaire, à une autre selon :

$$(A \ldots\ldots D) \longrightarrow (A^- \ldots\ldots D^+)$$

en désignant par D la molécule de donneur d'électron et par A la molécule d'accepteur.

L'apparition, dans les spectres électroniques des parapolyphénylènes solides, d'une nouvelle bande d'absorption, nous a suggéré, que dans l'état solide, ces produits pourraient donner lieu à la formation de tels complexes moléculaires de transfert de charge tout au moins lorsque le degré de conjugaison est suffisamment élevé. Si l'on admet ceci, au moins à titre d'hypothèse de travail, la théorie permettrait de conclure, compte tenu du déplacement de la bande mobile vers les longueurs d'ondes élevées, que les interactions entre molécules de parapolyphénylènes deviendraient plus intenses lorsque la masse moléculaire augmente; par suite les transferts électroniques intermoléculaires seraient facilités et l'énergie d'activation de la conductivité diminuerait, à la fois du fait du rapprochement des niveaux de la molécule isolée, et de celui de l'élargissement des bandes permises dans le solide moléculaire

V. — Analyse des mélanges parapolyphényléniques.

L'analyse des produits paraoligophényléniques de la réaction du bromure de cobalt sur les dérivés organodilithiens du benzène et du diphényle, a été réalisée par l'emploi simultané d'une méthode de fractionnement et des méthodes spectrophotométriques infrarouge et ultraviolette préalablement mises au point.

Il nous a également été possible de procéder à l'analyse, par ces mêmes méthodes de mélanges polyphényléniques résultant de la pyrolyse de paraterphényle, dont nous avons pu disposer grâce à l'aimable obligeance de la Société Progil et du Commisariat à l'Energie Atomique.

1. — *Principe du fractionnement.*

La méthode de fractionnement utilisée procède par extractions successives mettant en œuvre une série de solvants dans lesquels la solubilité des parapolyphénylènes est progressivement croissante.

Une étude préliminaire des propriétés de solubilité des parapolyphénylènes dans divers solvants, nous a montré que la solubilité de ceux-ci décroissait considérablement pour un même solvant, lorsque la masse moléculaire augmente.

En outre, comme nous l'avons déjà signalé à plusieurs reprises, la solubiiité des parapolyphénylènes dans les divers solvants est toujours très faible même pour les tout premiers termes. Ceci entraîne, d'une part, l'impossibilité de dissoudre les termes de la série de degré de polymérisation supérieure à six, et donc l'impossibilité de fractionner les mélanges contenant des termes supérieurs « lourds ». D'autre part, et pour les mêmes raisons, les extractions nécessitées par le fractionnement seront toujours des opérations très longues, même lorsqu'il ne s'agira de fractionner que de petites quantités de mélanges parapolyphényléniques.

Dans ces conditions, partant d'un mélange polymère polydispersé, les produits de bas degré de polymérisation en seront extraits les premiers, par des solvants relativement peu énergiques, et les fractions basses obtenues auront une masse moléculaire d'autant plus élevée, qu'elles sont moins solubles dans les solvants utilisés. Les produits insolubles dans les solvants les plus énergiques seront rassemblés en une fraction lourde dont les constituants auront des masses moléculaires relativement élevées.

Le choix des solvants utilisés, découle de mesures préliminaires de la solubilité des parapolyphénylènes dans divers solvants à l'ébullition, ainsi que de diverses constatations faites au cours des premières tentatives de fractionnement. Quelques données supplémentaires ont pu être extraites de travaux publiés concernant les solubilités de l'un ou l'autre des termes de la série.

Ces derniers montrent que si le diphényle est insoluble dans l'eau il est notablement soluble dans l'éthanol et très soluble dans l'éther éthylique. Le paraterphényle s'est révélé être nettement moins soluble dans l'éthanol mais l'éther éthylique en est encore un très bon solvant.

Les résultats de nos mesures de la solubilité du paraquaterphényle dans divers solvants à l'ébullition sont rassemblés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Solvant	Solubilité du *p*-quaterphényle en mg pour 100 ml du solvant à l'ébullition
Eau	Néant
Éthanol	Néant
Éther de pétrole	100
Éther éthylique	110
Chloroforme	360
Tétrachlorure de carbone	280
Acétone	200
Tétrahydrofuranne	360
Benzène	260
Chlorobenzène	1 800-2 000

La mesure des solubilités dans divers solvants à l'ébullition, fut effectuée à l'aide de l'appareil décrit dans la figure 23, constitué d'un ballon surmonté d'un réfrigérant, et muni d'un ajutage latéral avec un robinet destiné aux prélèvements. Cet ajutage était obstrué par un tampon de laine de verre permettant la filtration des solutions saturées. Le prélèvement de 5 ml de solution étant évaporé le résidu sec était pesé à poids constant. Pour toutes les opérations de chauffage, il a été employé un épi radiateur, à chauffage infrarouge.

Il faut ajouter à ces résultats que le paraquaterphényle est encore très soluble dans le nitrobenzène et le tétrachloracétylène mais qu'un traitement prolongé, à l'ébullition, de ce matériau par ces solvants l'altère considéra-

blement. Dès lors, il apparaît que le chlorobenzène à l'ébullition est le meilleur solvant du paraquaterphényle.

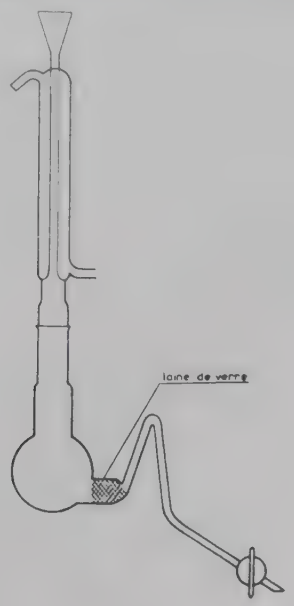


Fig. 23.

Les observations que nous avons faites au cours de diverses tentatives de fractionnement de mélanges parapolyphényléniques viennent compléter ces données. En effet, en soumettant un tel mélange contenant des produits de degré de condensation élevé à une extraction prolongée par l'éther éthylique, il est impossible de déceler dans les produits extraits aucune trace de parasexiphényle, et seulement des quantités très faibles de paraquinquiphényle, même si l'on prolonge pendant plusieurs centaines d'heures l'opération. De même, nous n'avons jamais pu, au cours d'opérations identiques mettre en évidence aucun produit de degré de condensation supérieur à six dans les matériaux extraits par le chlorobenzène.

Compte tenu de ces données, nous avons utilisé pour notre méthode de fractionnement, des extractions successives par l'éthanol, l'éther éthylique et le chlorobenzène, dont les propriétés solvantes vis-à-vis des parapolyphénylènes sont progressivement croissantes.

2. — *Analyse des mélanges résultant de la réaction du bromure de cobalt sur le paraphénylène dilithium.*

2-1. — Le problème du fractionnement par extraction en continu a été résolu par l'emploi des extracteurs de Soxhlet ou de Kumagawa, Ces extractions ont été poursuivies jusqu'à ce que le résidu non extrait, sec, ait un poids constant à 1 % près.

Le fractionnement des produits bruts, résultant de la réaction du bromure de cobalt sur le paraphénylène dilithium, l'analyse spectrophotométrique infrarouge et ultraviolette de chacune des fractions, ont montré que les différentes préparations ont donné des résultats comparables sinon identiques.

L'ensemble des opérations réalisées au cours du fractionnement d'un produit type obtenu est résumé ci-dessous. Le tracé des spectres infrarouge et ultraviolet permet de mettre en évidence que certaines des fractions séparées possèdent des compositions identiques. Celles-ci ont été regroupées pour l'exposé des résultats du fractionnement.

Quatre groupes principaux de fractions ont ainsi été obtenus :

1er *Groupe de Fractions.* — Ce groupe comprend les produits extractibles à l'éthanol soit environ 45 % du produit brut.

2e *Groupe de Fractions.* — Ce groupe comprend les fractions obtenues par extractions à l'éther éthylique, soit èvniron 18 % du produit brut.

3e *Groupe de Fractions.* — Nous avons rassemblé ainsi l'ensemble des fractions insolubles dans l'éther éthylique mais extractibles, dans le chlorobenzène soit environ 12 % du produit brut.

Fraction lourde. — Ces produits insolubles dans tous les solvants que nous avons utilisés malgré des extractions prolongées à l'ébullition constituent la fraction lourde soit environ 25 % du produit brut.

2-2. — *Spectrophotométrie infrarouge.*

Les spectres infrarouge des diverses fractions solubles permettent de conclure qu'il s'agit là de diphényle, parater, quater, quinqui et sexiphényle, soit purs, soit mélangés selon la répartition entre les différentes fractions, donnée ci-dessous. Il faut toutefois noter que les spectres de ces différentes fractions mettent en évidence la présence dans la chaîne moléculaire d'un petit nombre d'hydroxyles.

— la fraction I est constituée d'un mélange de di et *p*-terphényle;
— la fraction II ne contient pratiquement que du *p*-quaterphényle, et des traces de *p*-ter et *p*-quinquiphényle;
— la fraction III contient un mélange de *p*-quinqui et de quantité plus faible de *p*-sexyphényle.

Le spectre infrarouge des produits résistant à l'extraction par l'éther éthylique (cf. fig. 24) présente dans la région de 6 à 7,5 μ les bandes à 6,75 μ (t. i), 7.12 μ (m), 6,25, 6,90 et 7,25 μ (f) ainsi que plusieurs bandes très faibles à 6,95 et 6,80 μ. Cette région du spectre compte tenu des résultats de l'étude préalable entreprise sur les produits de référence, permet donc de conclure à la nature parapolyphénylénique du produit.

L'examen de la région de 5 à 6 μ, permet d'assurer cette conclusion : il y figure, en effet, une bande assez importante, située à 5,23 μ et deux bandes très faibles à 5,13 et 5,28 μ, caractéristiques des noyaux benzéniques *p*-di- et monosubstitués. La détermination de la masse moléculaire moyenne en utilisant ces bandes d'absorption, par application de la loi de Lambert-Beer selon la méthode déjà indiquée, ne peut donner qu'une valeur approchée de celle-ci, étant donné la faible profondeur de la bande de 5,13 μ.

Sous réserve de discussion du résultat, le calcul effectué indique que le degré de polymérisation moyen du mélange des parapolyphénylènes résistant à l'extraction par l'éther éthylique, serait voisin de huit.

L'étude du spectre infrarouge dans la région de 10 à 15 μ apporte des indications complémentaires. Celui-ci présente en effet deux bandes très intenses à 12,33 μ et 13,08 μ ainsi d'ailleurs que toutes les autres bandes caractéristiques des parapolyphénylènes que l'on peut attendre dans ce spectre à la suite de l'étude préliminaire.

Les points représentatifs des maximums d'absorption de ces bandes sont situés en dehors de la courbe qui donne l'évolution de la position des maximums d'absorption des bandes équivalentes pour les termes inférieurs de la série en fonction de la masse moléculaire (cf. fig. 12); mais cette position des maximums permet sans aucun doute d'affirmer que le degré de polymérisation est nettement supérieur à six.

Le spectre infrarouge de la fraction lourde, résistant à l'extraction au chlorobenzène confirme la nature parapolyphénylénique du mélange des produits résultant de la préparation et montre que cette fraction est un mélange dont la masse moléculaire moyenne est plus élevée que celle du mélange précédent.

Toutefois l'interprétation précise de ce spectre est encore plus malaisée que celle du spectre des produits insolubles dans l'éther éthylique, mais partiellement extractible dans le chlorobenzène.

En effet, si dans ce cas la région de 6 à 7,5 μ se révèle absolument identique à celle obtenue précédemment, l'augmentation sensible de la masse moléculaire moyenne est la cause d'une atténuation encore plus importante de la bande de 5,13 μ dans la région comprise entre 5 et 6 μ. Le calcul conduit alors à une valeur du degré de polymérisation apparent voisine de dix, qui cependant n'a qu'une valeur indicative, compte tenu des erreurs systématiques importantes faites dans l'appréciation de l'absorption au maximum de la bande de 5,13 μ.

Néanmoins, l'augmentation de la masse moléculaire moyenne est confirmée par l'examen de la position des deux bandes importantes situées entre 12 et 13,5 μ. Un paramètre permet de la mettre particulièrement en évidence; il s'agit de la distance relative de ces deux bandes qui se rapprochent quand la masse moléculaire augmente. Celles-ci ont, en effet, des maximums distants de 0,73 μ pour les spectres de cette fraction lourde, alors que dans le cas de la fraction antérieurement étudiée, cette distance était de 0,76 μ et que pour le parasexyphényle pur, elle est de 0,82 μ (cf. fig. 12).

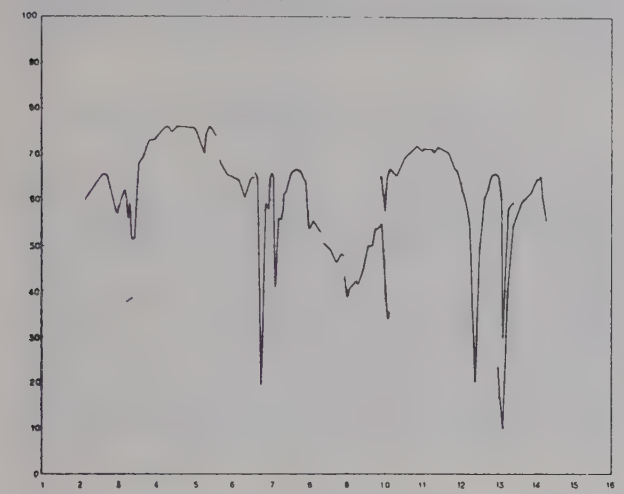


Fig. 24.

Il faut noter qu'en ce qui concerne les déterminations des positions de ces maximums, il existe une incertitude due au fait que ces bandes sont composites. Toutefois, étant donné que l'évolution asymptotique de la position des maximums est très rapide, il est possible de déterminer avec précision la position d'un maximum apparent; celle-ci reste cependant fonction de la composition du mélange.

Outre ces indications quant à la nature des produits analysés, la spectrophotométrie infrarouge peut nous donner une information complémentaire sur la structure des chaînes polyphényléniques obtenues. Tous les spectres en effet, qu'il s'agisse des fractions solubles dans l'éther, ou des mélanges insolubles présentent à 2,95 μ une large bande peu profonde, caractéristique des vibrations OH, indiquant donc la présence de tels groupements hydroxyles dans la chaîne.

Afin d'étudier plus précisément ce fait, les spectres du para hydroxybiphényle, ainsi que de divers mélanges de parahydroxybiphényle et de paraquaterphényle ont été tracés (cf. fig. 25).

La comparaison de ces différents spectres a permis de conclure que l'absorption dans cette région, due aux vibrations de valence C — C et — O — H, obéissait à la loi de Lambert-Beer; dès lors, il a été possible par un dosage interne basé sur la comparaison des profondeurs des bandes d'absorption de ces vibrations, de doser approximativement les groupements hydroxyles dans les chaînes parapolyphényléniques des produits résultant de la préparation.

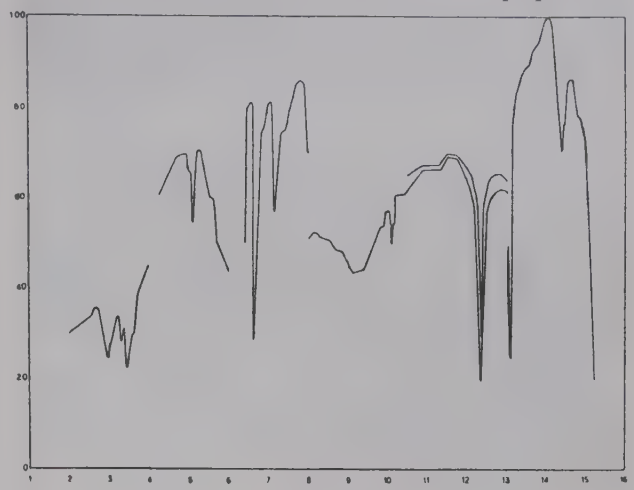


Fig. 25.

Nous avons pu ainsi montrer que la concentration des hydroxyles est faible dans tous les produits obtenus, en particulier, dans les matériaux insolubles; il y a en effet, moins d'un groupement OH pour trente noyaux benzéniques dans le mélange insoluble dans l'éther éthylique, et moins de un pour quinze dans la fraction lourde. Ce fait a cependant une certaine importance, la présence des groupements hydroxyles étant susceptible de modifier les résultats de l'analyse, en particulier les valeurs trouvées de la masse moléculaire moyenne, et sera l'objet d'une discussion ultérieure.

2. 3. — *Spectrophotométrie ultraviolette.*

L'interprétation des spectres ultraviolets de mélanges parapolyphényléniques est plus délicate que celle des spectres infrarouges correspondants. Les spectres ultraviolets apparaissent en effet constitués d'une seule bande d'absorption très large et relativement peu profonde, puisqu'elle s'étend de 2 300 à 4 500 Å avec un maximum d'absorption situé à 3 500 Å environ, pour le spectre du mélange parapolyphénylénique insoluble dans l'éther (cf. fig. 26) mais non encore extrait par le chlorobenzène.

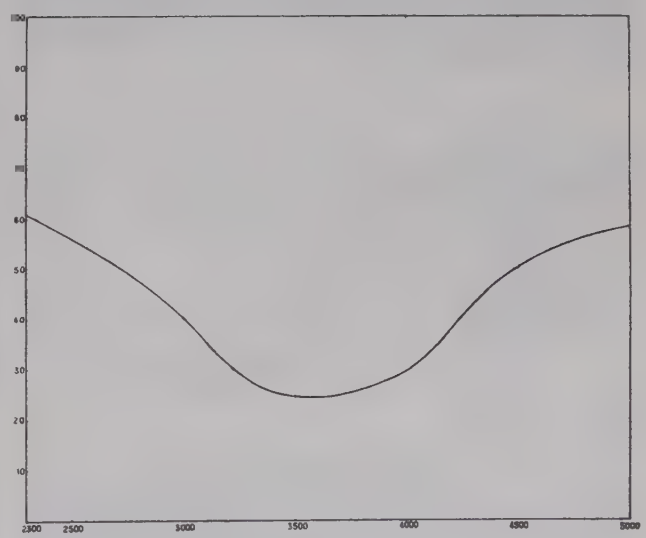


Fig. 26.

La position du front de bande supérieur à 4 500 Å environ indique que le mélange est constitué de produits dont le degré de conjugaison est élevé au moins pour les plus lourds d'entre eux, sans qu'il soit cependant possible d'en tirer des conclusions plus précises. Le fait que dans ce spectre l'absorption soit notable à 2 500 Å peut être interprété en considérant que le mélange contient encore du parasexiphényle.

Le spectre ultraviolet du mélange parapolyphénylénique résultant de l'extraction des matériaux précédents par le chlorobenzène est constitué d'une seule bande d'absorption comparable à la précédente, en particulier par la position du front supérieur de bande, la seule différence notable étant la disparition de l'absorption à 2 500 Å. Ceci indiquerait que les deux mélanges ne diffèrent que par la disparition dans le dernier du parasexiphényle, celui-ci ayant été entraîné par l'extraction au chlorobenzène.

Nous retrouvons ainsi, une des conclusions de l'étude spectrophotométrique infrarouge, et ceci nous conduit à remarquer que les données spectrales obtenues dans l'ultraviolet sont parfaitement compatibles avec celles fournies par l'analyse spectrophotométrique infrarouge.

2. 4. — *Discussion.*

L'ensemble des conclusions obtenues à partir de l'extraction d'une part, des analyses spectrales de l'autre, met en évidence une concordance remarquable et permet ainsi de lever les incertitudes inhérentes à notre méthode opérant par extrapolation.

En ce qui concerne la détermination du degré de polymérisation effectuée sur les bandes d'absorption infrarouge situées entre 5 et 6 μ, la présence de groupements hydroxyles substitués dans la chaîne peut être une cause d'erreurs systématiques importantes.

Ceux-ci peuvent provenir, soit de l'hydrolyse d'atomes de brome existant dans la chaîne oligomère par suite d'une purification incomplète du paraphénylène dilithium, soit de l'oxydation partielle du paraphénylène dilithium par l'oxygène existant encore à l'état de traces dans l'argon utilisé. Dans les deux cas, ces hydroxyles constituent des groupes terminaux des chaînes parapolyphényléniques; par là, ils contribuent à faire apparaître comme paradisubstitués, du point de vue de l'absorption infrarouge dans la région de 5 à 6 μ, des noyaux benzéniques situés à l'extrémité des chaînes.

Un calcul rapide permet de déterminer l'erreur systématique ainsi commise; soit en effet N le degré de polymérisation apparent et α le pourcentage de noyaux benzéniques porteurs d'un groupement hydroxyle, les concentrations des noyaux réellement mono et paradisubstitués sont respectivement

$$\frac{2}{N} \quad \text{et} \quad \frac{N-2}{N}$$

Mais la concentration des noyaux benzéniques situés à l'extrémité d'une chaîne soit C_1 est en fait:

$$C_1 = \frac{2}{N} + \frac{\alpha}{100} = \frac{N\alpha + 200}{100\,N}$$

La concentration des autres noyaux benzéniques soit C_2 devient alors

$$C_2 = \frac{N-2}{N} - \frac{\alpha}{100} = \frac{N\,(100-\alpha) - 200}{100\,N}$$

Nous avons alors

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{N\alpha + 200}{N\,(100-\alpha) - 200}$$

Ce rapport, comme nous l'avons déjà vu, est lié directement au degré de polymérisation réel.

Pour la fraction lourde ce rapport égal à 0,35 indique que le degré de polymérisation réel est voisin de huit, valeur que nous retiendrons, ce qui donne une masse moléculaire moyenne voisine de 600.

3. — *Analyse des mélanges résultant de la réaction du bromure de cobalt sur le 4,4'-diphényle dilithium.*

L'analyse des produits parapolyphényléniques de la réaction du bromure de cobalt sur le 4,4'-diphényle dilithium, montre que les résultats obtenus dans cette préparation sont en tous points comparables à ceux de la réaction d'oxydation du paraphénylène dilithium.

Il nous faut toutefois signaler une différence importante dans les rendements obtenus, en produits de degré de polymérisation le plus élevé. En effet, alors que les rendements observés en produits insolubles dans l'éther éthylique atteignaient 30 % du rendement théorique calculé à partir de la quantité de dérivé dibromé de départ, dans les préparations procédant par oxydation du paraphénylène dilithium, ils sont inférieurs à 20 % dans toutes celles qui partent du 4,4'-diphényle dilithium.

Nous pensons qu'il faut, en partie, imputer cette différence au fait que les difficultés rencontrées sont beaucoup plus importantes dans ce dernier cas, par suite notamment de l'insolubilité accrue des différents dérivés du diphényle utilisés.

4. — *Analyse des mélanges résultant de la pyrolyse du p-terphényle.*

De façon à compléter nos données, il nous a semblé intéressant de procéder à l'analyse de mélanges polyphénylénique plus complexes, résultant de la pyrolyse de l'un des termes inférieurs de la série parapolyphénylénique. Un tel produit de pyrolyse du paraterphényle nous a été fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique. Lors de la pyrolyse, le traitement thermique à 450 °C, a été poursuivi pendant vingt-quatre heures; puis le produit obtenu a été distillé pendant une journée à pression atmosphérique, la température alors atteinte dans le bouilleur étant de 480 °C, celle de la tête de colonne de 385 °C (Eb *p*-terphényle ∼ 400 °C).

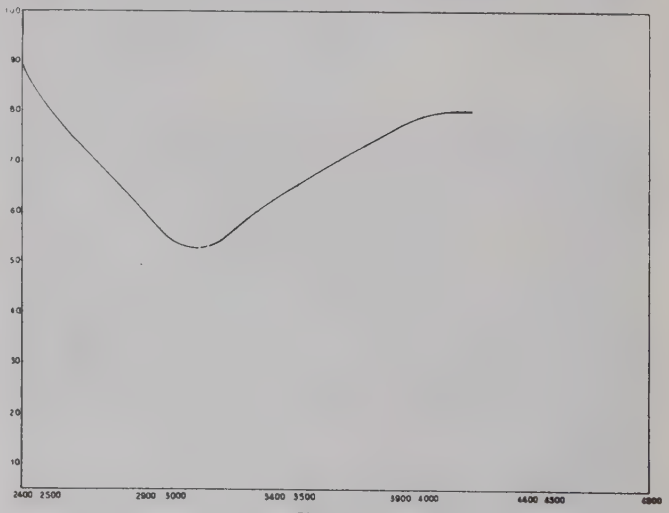


Fig. 27.

Le résidu, constituant la fraction lourde soit environ 15 % de la masse du paraterphényle de départ a été soumis à l'analyse selon nos méthodes.

Le spectre ultraviolet de ce produit, apparaît comme très peu différent du spectre ultraviolet du paraterphényle (cf. fig. 27); il est constitué d'une seule bande large assy-

métrique d'absorption, le maximum étant voisin de 3 000 Å. Mais la branche supérieure du spectre, apparaît très notablement déformée, comme si aux longueurs d'onde supérieures, une deuxième bande d'absorption de faible intensité venait se superposer à la précédente, le spectre étant finalement, la superposition des spectres d'absorption du paraterphényle, constituant majoritaire, et d'autres polyphénylènes supérieurs.

Ceci a pu être vérifié à la suite d'une extraction par le tétrachloracétylène; ce solvant est, en effet, à l'ébullition doué de propriétés de solubilités des parapolyphénylènes intermédiaires entre celles du chlorobenzène et de l'éther éthylique.

En soumettant à une extraction prolongée 5 g du produit brut, nous avons pu obtenir 50 mg environ, d'un produit noirâtre, dont le spectre infrarouge est très semblable à celui du parasexiphényle.

Les spectres infrarouges des produits dissous dans le tétrachloracétylène, reprécipités à partir de la solution d'extraction montrent (cf. fig. 28) qu'il s'agit là de divers composés polyphényléniques, tous de degré de polymérisation inférieur à six.

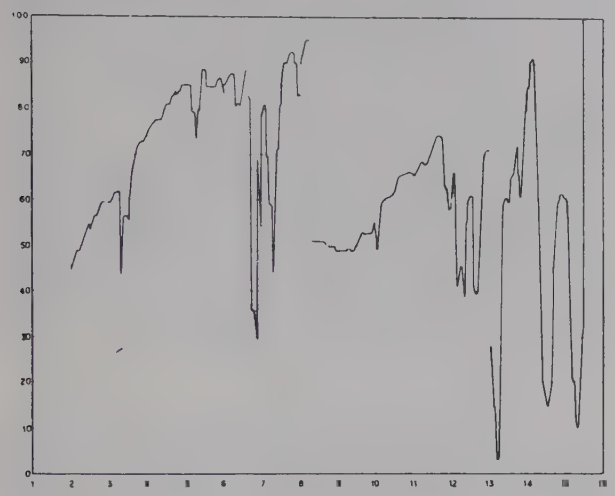


Fig. 28.

Nous n'avons absolument pas pu mettre en évidence de produits parapolyphényléniques de degré de polymérisation supérieur à six, dans les produits bruts résultant de la pyrolyse.

Cette analyse montre que le rendement du doublement para lors de la pyrolyse du paraquaterphényle est extrêmement faible, de l'ordre de 0,15 % d'autres réactions conduisant à la formation de différents composés polyphényléniques de degré de conjugaison inférieur.

VI. — Conclusions.

Il ressort du travail qui vient d'être exposé, que la préparation entreprise a abouti à la synthèse de mélanges d'oligomères parapolyphényléniques, dont il a été possible de déterminer la masse moléculaire et la structure par l'utilisation conjointe d'une méthode d'extraction, et de méthodes spectrophotométriques infrarouge et ultraviolette.

Les fractions les plus lourdes obtenues se sont révélées être des mélanges d'oligomères de masse moléculaire moyenne voisine de 600, ce qui correspond à un degré de polymérisation moyen voisin de huit. Les terminaisons des chaînes sont partiellement constituées par des groupements hydroxyles.

Les fractions les plus solubles ont, de même, pu être identifiées aux premiers termes de la série parapolyphénylénique. Les données expérimentales ne permettent pas de déterminer quantitativement la répartition des concentrations des différents termes de la série dans les produits bruts. Mais, la concentration pondérale dans le mélange brut, des premiers termes, diminue progressivement quand la masse moléculaire augmente ce qui indique que la fonction de répartition est monotone et décroissante.

Dans ces conditions, l'obtention par cette méthode de mélanges parapolyphényléniques de masse moléculaire élevée ne nous paraît possible que par l'élimination dans les fractions lourdes des matériaux de degré de polymérisation faible, mais supérieur à six.

Cependant les fractions lourdes obtenues possèdent en moyenne 48 électrons dans la chaîne conjuguée. Or, les données publiées (4) de la conductivité d'hydrocarbures aromatiques non linéaires montrent que si l'on ne considère comme paramètre de la variation de la conductivité de tels matériaux que le nombre des électrons π, celle-ci devrait être notable dans les matériaux les plus condensés que nous avons obtenus. Par exemple, la résistivité du naphtalène étant à 15 °C voisine de 10^{19} ohm./cm, celle du violanthrène qui ne possède que 34 électrons π est voisine de 10^{14} ohm. cm; celle de nos échantillons devrait être plus faible. De telles conductivités étant décelables avec un appareil à notre disposition, nous avons entrepris l'étude des propriétés électriques des parapolyphénylènes résultant de notre préparation.

Etude des propriétés électriques des parapolyphénylènes.

Les mesures de conductivité des matériaux parapolyphényléniques que nous avons préparé, ont été effectuées sur des pastilles des produits, formées par compression sous 100 kg/cm² environ, les contacts électriques étant assurés par des électrodes de mercure appliquées sur les faces de la pastille.

Au cours des mesures, l'influence perturbatrice de la conductivité superficielle a été éliminée par l'emploi d'un anneau de garde.

Le dispositif expérimental employé pour ces mesures, devrait permettre de détecter des conductivités aussi faibles que 10^{-15} $ohm^{-1}.cm^{-1}$.

La figure 29 reproduit la cellule de mesure, construite en plexiglas (polyméthacrylate de méthyle), matériau doté de résistivités beaucoup plus grandes que celles que nous voulions mesurer. L'aire de la surface utile des pastilles sur laquelle s'effectuent les mesures de conductivité était d'environ 1 cm², l'épaisseur des pastilles pouvant varier de quelques dizièmes à deux millimètres environ.

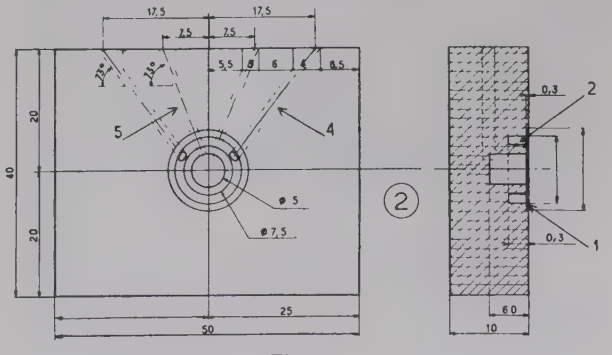
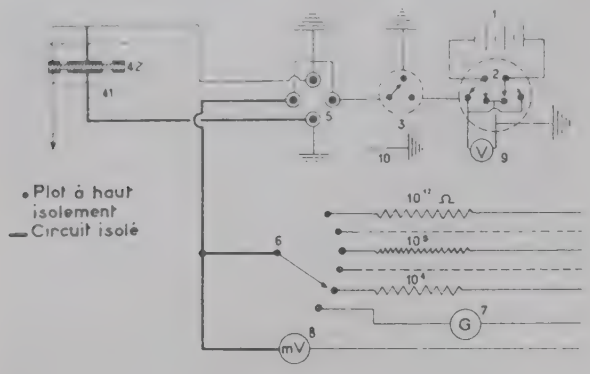


Fig. 29.

Le mercure servant d'électrodes était purifié par une distillation préalable sous vide poussé.

Le dispositif électrique de mesure utilisé a été celui décrit par Yu Liang-Tsé et Buvet (170-171) dont le principe consiste à imposer une tension constante connue,

aux bornes d'un circuit formé par la résistance inconnue et une résistance étalon en série, et à mesurer la chute ohmique aux bornes de celle-ci (cf. fig. 30).



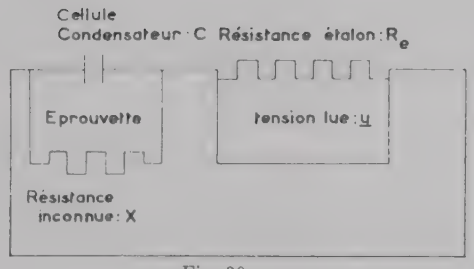


Fig. 30.

Les mesures de conductivité ont toutes été effectuées à la température ambiante, voisine de 25 °C.

Lorsque la tension est appliquée aux bornes du circuit de mesures, celui-ci est traversé par un courant transitoire. Au bout de 600 secondes environ un régime stationnaire s'établit et nous avons admis que l'indication du millivoltmètre haute impédance correspondait alors à la conductivité de l'échantillon.

Dans le cas des parapolyphénylènes cette conductivité reste toujours très faible et est essentiellement variable, dans une très large mesure, selon la nature et la provenance de l'échantillon, le mode de pastillage et les conditions de la mesure. Ces variations sont pour une part, la conséquence du faible niveau de la conductivité; il convient donc, de considérer que les valeurs trouvées de celle-ci, ne fixent qu'un ordre de grandeur.

Au surplus, le sens des résultats obtenus ne pourrait être déterminé que si l'influence sur la conductivité de la concentration et de la nature des impuretés contenues dans le matériau était connue.

Tout ce qu'il est possible de dire, c'est que nous n'avons pu mettre en évidence une conductivité quelconque sur les éprouvettes constituées à partir des fractions les plus légères de nos matériaux.

Pour les matériaux insolubles dans l'éther éthylique ou dans le chlorobenzène, la méthode de mesure permet de déceler une conductivité apparente variant entre 10^{-12} et 10^{-15} $ohm^{-1}cm^{-1}$. de façon irreproductible. Pour une pastille déterminée, pourtant étudiée en principe dans les mêmes conditions opératoires, un facteur multiplicatif de l'ordre de 10 a pu être relevé entre différentes mesures.

Il n'a pas été possible d'établir avec certitude l'existence d'un accroissement de la conductivité apparente, lorsque l'on passe d'un mélange insoluble dans l'éther éthylique, dont le degré de polymérisation est supérieur à sept, à une fraction finale insoluble dans le chlorobenzène dont le degré de polymérisation est voisin de huit.

La résonance paramagnétique électronique a également été étudiée; l'existence dans un matériau donné de particules paramagnétiques, peut en effet, être liée à un accroissement important de la conductivité, bien que la nature de ce lien ne soit pas exactement connue.

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, à Orsay, avec un appareil construit au laboratoire correspondant à la description de R. Marx et N. Bruma (172), grâce à l'obligeance de M. Le Professeur Magat, Mme R. Marx et M. H. Szwarc.

La sensibilité de cet appareil est de 10^{14} spin par gramme la température de mesure étant de 80 °K.

Les résultats permettent de mettre en évidence l'existence d'un spectre de résonance paramagnétique électronique dans les mélanges parapolyphényléniques de degré de polymérisation le plus élevé correspondant à une population de particules paramagnétiques de 10^{17} particules par gramme environ.

Par contre il n'a pas été possible, avec cet appareil de détecter de spectre de résonance paramagnétique électronique, sur aucune des autres fractions isolées, ce qui dans les conditions de la mesure indique que la population de particules paramagnétiques a une concentration inférieure à 10^{16} particules par gramme.

Ces résultats pour fragmentaires et incertains qu'ils soient, montrent que la conductivité des matériaux parapolyphényléniques est très faible.

Il nous ont conduit à rechercher des méthodes permettant de préparer à partir des parapolyphénylènes employés comme matériau de base, des produits dont la conductivité ou du moins le degré de conjugaison, soient plus élevés.

Ceci peut en particulier, être réalisé en créant des ponts inter-moléculaires, participant à la conjugaison, et nous avons recherché les méthodes permettant l'obtention par cette voie de produits, certes de constitution moins bien définie, mais de masse moléculaire plus élevée.

Pontages.

Les résultats de l'analyse des produits de pyrolyse du paraterphényle montrent que ce traitement ne peut être, en aucun cas, une méthode valable de pontage. Les données publiées antérieurement (53, 54, 55) confirment d'une part ces résultats, mais d'autres part indiquent que du point de vue du rendement des réactions de doublement les traitements radiochimiques sont équivalents à la pyrolyse.

En outre, ces méthodes conduisent à une compétition entre les réactions de synthèse et de dégradation, ces dernières pouvant même perturber la nature aromatique des produits finaux.

Nous avons donc cherché une méthode qui ne soit pas susceptible de dégrader la chaîne aromatique de départ, et dont le rendement de la réaction de pontage soit élevé. Il nous a semblé que la synthèse de Friedel-Craft, pouvait convenir à condition de s'adresser à des chlorures de diacides de structure entièrement conjuguée.

Dans le but d'en explorer les possibilités nous avons étudié l'action du chlorure de téréphtalyle. Afin d'être en mesure de prévoir les rendements de telles réactions de pontage des parapolyphénylènes lourds, nous avons considéré l'évolution de ces rendements, lorsque l'on passe de l'un à l'autre des premiers termes de la série.

Les résultats de l'étude entreprise, montrent que le rendement de la réaction de pontage décroît très rapidement lorsque la masse moléculaire augmente et qu'il est déjà pratiquement nul pour des réactions portant sur le paraquaterphényle.

Ceci pourrait être dû à la faible réactivité du chlorure de téréphtalyle. Si en effet on compare ce dernier aux composés homologues, il apparaît comme un chlorure d'acide stable puisque, en particulier, il n'est que difficilement hydrolysable et ne fume pas à l'air. De ce point

de vue on pourrait probablement améliorer le rendement des réactions de pontage, en utilisant un autre chlorure de diacide beaucoup plus réactif tel que le chlorure de sulfuryle; celui-ci répond aux critères imposés, les ponts sulfones formés participant à la conjugaison par les doublets électroniques libres des atomes de soufre et d'oxygène.

Mais l'échec de la réaction de pontage pourrait également provenir de la faible réactivité des chaînes parapolyphényléniques, que nous avons déjà signalée à plusieurs reprises; de ce point de vue, il est remarquable que l'évolution constatée des rendements de la réaction de Friedel-Craft, soit comparable à celle des rendements en produits parapolyphényléniques lourds, de la réaction d'oxydation des dérivés organodilithiens du benzène et du diphényle.

L'hypothèse d'une diminution de la réactivité des chaînes parapolyphényléniques ou de leurs dérivés quand la masse moléculaire augmente, nous a été suggérée par le fait qu'il n'est pas possible d'attribuer la limitation de la masse moléculaire des produits obtenus au seul effet des impuretés du fait de la présence de moins de deux hydroxyles par molécules.

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées sur la nature des facteurs entraînant ce comportement particulier des parapolyphénylènes.

En premier lieu, la diminution de la solubilité de ces matériaux et de leurs dérivés quand la masse moléculaire augmente, entraîne le fait que la vitesse de la réaction d'oxydation est une fonction fortement décroissante de la masse moléculaire. Par suite, la fonction de répartition des produits formés doit présenter un maximum dans la région des masses moléculaires faibles, et être décroissante dans le domaine des masses moléculaires élevées. Ceci peut effectivement être observé dans les résultats du fractionnement.

D'autre part, si l'on admet avec Berlin, que le mécanisme de cette réaction soit radicalaire, l'hypothèse formulée par ce même auteur (27) de la stabilisation de formes quinoïdiques radicalaires avec l'augmentation du degré de conjugaison, implique une diminution de la vitesse de réaction, au fur et à mesure de l'avancement de celle-ci; l'existence de tels radicaux, plus ou moins stables, qui aggrave les effets de l'insolubilité croissante des produits de départ, pourrait même arrêter la croissance de la chaîne, lorsque les produits atteignent une certaine masse moléculaire.

A l'appui de cette hypothèse, il faut apporter le fait que les matériaux résultant de notre préparation, bien qu'ils n'aient subi aucun traitement assimilable à une pyrolyse, présentent un spectre de résonance paramagnétique électronique. Le nombre de particules paramagnétiques mises en évidence reste certes très faible, mais il est remarquable que leur densité croisse en même temps que la concentration des produits de masse moléculaire les plus élevées dans les mélanges.

En outre, selon Berlin, l'existence de telles formes radicalaires conditionnerait l'apparition de conductivités importantes. De ce point de vue, le faible niveau de la conductivité des parapolyphénylènes ne permet pas de tirer une conclusion quelconque.

Cependant, au moins à titre d'hypothèse de travail, nous voudrions rappeler que l'existence de conductivité notable, peut être conditionnée par celle d'interactions moléculaires élevées. Or, nous avons proposé que les anomalies, observées dans le spectre ultraviolet des parapolyphénylènes lourds soient interprétables par la formation de complexes de transfert de charge. Ces anomalies seraient alors liées, en tout état de cause, à un accroissement des interactions intermoléculaires, provoquant l'apparition de conductivités décelables.

Cependant, il nous faut souligner encore une fois, que l'étude des phénomènes de conductivité dans les matériaux moléculaires, nous semble devoir être précédée de la préparation d'un matériau bien défini, de structure connue et possédant une grande conductivité.

Si nous avons pu effectivement aboutir à des résultats en ce qui concerne les deux premiers points, il n'en reste pas moins que les parapolyphénylènes ne répondent pas, en l'état actuel des choses, à la troisième condition et ne permettent par suite que des évaluations qualitatives.

D'autres classes de matériaux peuvent, à masse moléculaire équivalente, présenter des conductivités plus importantes. De ce point de vue les techniques spectrophotométriques d'analyse que nous avons utilisées, en permettant éventuellement d'étudier leur structure, actuellement mal connue, pourraient conduire à l'élaboration d'une théorie cohérente de la conductivité des matériaux moléculaires.

Bibliographie.

(1) Pocchettino, *Acad. Lincei. rend.*, 1906, **15**, 1, 355.
(2) A. Szent-Gyorgyi, *Nature*, 1941, **148**, 157; 1946, **157**, 875.
(3) Garrett, *Semi-conductors*, édité par N. B. Hannay, Reinhold Publishing, Co, NewYork, 1959, p. 634.
(4) Inokuchi et Akamatu, *Solid State Physics*, 1961, **12**, 93; Acad. Press Inc. NewYork.
(5) Winslow, Baker et Yager, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4751.
(6) Winslow, Baker et Yager, *Proc. of the 1st and 2nd conf. on Carbon*, Univ. of Buffalo, 1956, p. 93.
(7) Eley et Parfitt, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1529.
(8) Bayliss, *J. chem. Phys.*, 1948, **16**, 287.
(9) Syrkin et Dyatkina, *Structure of molecules and the chemical Bond*, Butterworths, London, 1950.
(10) Wolkenstein, *Stroenie i Fizicheskie Svolstva Molekul. Izdatel'svo Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Moscow, 1955.
(11) B. et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952.
(12) Murrell et Longuet-Higgins, *J. chem. Soc.*, 1955, p. 2552.
(13) Gillam et Hey, *J. chem. Soc.*, 1939, p. 1170.
(14) Guy, *J. Chim. phys.*, 1949, **46**, 469.
(15) Steele et Lippincott, *J. Mol. Spectroscopy*, 1961, **6**, 238.
(16) Berlin, Barkalov, Goldansky et Dzantiev, *Vysokomol., Soedineniya*, 1960, **2**, 1103.
(17) A. Job et G. Champetier, *Bull. Soc. chim.*, 1936, M **176**, 448; *C. R.*, 1929, **189**, 1090.
(18) Champetier et Martinoff, *C. R.*, 1961, **252**, 633.
(19) Natta et Coll., *Angew. Chem.*, 1957, **69**, 21; 1957, **69**, 675.
(20) Natta, Mozzanti et Corradini, *Rend. Acc. Naz. dei Lincei*, 1958, (8), **25**, 3.
(21) Kahn, *Angew. Chèm.*, 1959, **71**, 93.
(22) Sadron, Parrod et Roth, *C. R.*, 1960, **250**, 2206; — Roth, Rempp et Parrod, *C. R.*, 1960, **250**, 2356.
(23) H. Mark, *Proc. Symp. on the role of Solid state phenomena. on Elec. Circuits*, 1959, **8**, 125.
(24) Bohrer, *Trans. Acad. Sci.*, New York, 1958, (2), **20**, 5, 367.
(25) N. Grassie, *Chem. of High Polymer degradation Process.* Butterworths, London, 1956.
(26) Berlin, Cherkashin, Sel'skaya et Limanov, *Vysokomol Soedineniya*, 1959, **1**, 1817.
(27) Berlin, *J. Polymer Sci.*, 1961, **55**, 621.
(28) Winslow et Baker, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 7751.
(29) Houtz, *Text. Res. J.*, 1950, **20**, 786.
(30) Grassie et McNeill, *J. Polymer Sci.*, 1958, **27**, 257.
(31) Topchiev, Geiderikh, Davydov, Kargin, Krentsel, Kustanovitch et Polak, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1959, **128**, 312.
(32) Epstein et Wildi, *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 324.
(33) Bailar, *Angew. Chem.*, 1961, **73**, 683.
(34) Drinkard, Thèse sous la direction du Prof. Bailar, Université Illinois, 1956.
(35) Marvel et Martin, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 6600.
(36) Marvel et Rossweiler, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 1197.
(37) Berlin, Matveeva et Sherle, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, 1959, **12**, 2261.
(38) Berlin, Matveeva et Sherle, Brevet U.S.S.R., 7 avril 1959, 126612.
(39) Berlin, Blyumenfeld et Coll, *Vysokomol Soedineniya*, 1959, **1**, 1361.
(40) Winslow et Baker, *J. Polymer Sci.*, 1955, **16**, 101.

(41) Geiderikh, Davydov, Krentsel, Kustanovitch, Polak, Topchiev et Voitenko, *J. Polymer Sci.*, 1961, **54**, 621.
(42) Berlin et Matveeva, *Vysokomol. Soedineniya*, 1959, **1**, 1643.
(43) Berlin, Matveeva, Parini et Coll., *Vysokomol. Soedineniya*, 1961, **3**, 402.
(44) Blyumenfeld, Kalmanson et Shen, *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.*, 1959, **124**, 1144.
(45) Dewar et James, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 917.
(46) Hay, Blanchard, Endres et Eustance, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 6335.
(47) Berlin, Kazakova et Parini, *Vysokomol. Soedineniya*, 1961, **3**, 1870.
(48) Goldfinger, *J. Polymer Sci.*, 1949, **4**, 93.
(49) Goldfinger et Edwards, *J. Polymer Sci.*, 1951, **6**, 125.
(50) Goldfinger et Edwards, *J. Polymer Sci.*, 1955, **16**, 589.
(51) Goldfinger et Shulman, *J. Polymer Sci.*, 1957, **25**, 479.
(52) G. E. Hartzell, Thèse sous la direction de Pr. Marvel, Ohio University, 1955.
(53) Colichman, Fish, Gercke, Wright, Fontana, Greenberg, Fromm, Bolt, Carroll et Anderson, *Proc. Int. Conf. Peacefuluses Atomic Energy*, Genève, 1955, **7**, 546.
(54) Colichman et Gercke, *N.A.A. S.R.*, 1288, *Nucleonics*, 1956, **14**, 50.
(55) Trilling, Bareis, Burr et Gercke, 2nd *Un International conférence on Peaceful uses of Atomic Energy*, 1958, **26**, 3.
(56) Berlin, Liocon'ki et Parini, *J. Polymer Sci.*, 1961, **55**, 675.
(57) Berlin et Parini, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel khim. Nauk.*, 1959, p. 1674.
(58) Berlin, Liogon'ki et Parini, *Vysokomol, Soedineniya*, 1950, **2**, 689.
(59) Woods et Tucker, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 2174; *id.*, 1948, **70**, 3340.
(60) Woods et Redd, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1348.
(61) Woods, Van Arstsdalereed, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 3221.
(62) Woods, Reed et A. et H. Ezekiel, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 3854.
(63) Woods, Centola, Ruskie et Miller, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 5227.
(64) Woods et Scotti, *J. org. Chem.*, 1961, **26**, 312.
(65) Woods, Swenarton et Isaacson, *J. org. Chem.*, 1961, **26**, 309.
(66) Isaacson, Thèse de l'Université de Maryland sous la Direction du Pr. Woods, *Diss. Abs.*, 1961, **22**, 1827.
(67) Kern et Gehm, *Angew. Chem.*, 1950, **62**, 337.
(68) Gehm, *Acta. Chem. Scand.*, 1951, **5**, 270.
(69) Kern, Claesson et Gehm, *Makromol. Chem.*, 1951, **7**, 46.
(70) Kern, Gehm et Seibel, *Makromol. Chem.*, 1955, **15**, 170.
(71) Kern, Seibel et Wirth, *Makromol. Chem.*, 1959, **29**, 164.
(72) Kern, Ebersbach et Ziegler, *Makromol. Chem.*, 1959, **31**, 154.
(73) Kern, Gruber et Wirth, *Makromol. Chem.*, 1960, **32**, 198.
(74) Kern, Ziegler, Freund et Benoit, *Makromol. Chem.*, 1960, **32**, 217.
(75) Kern, Gruber, Heitz, Wirth et Ziegler, *Makromol. Chem.*, 1962, **51**, 1.
(76) Busch et Weber, *J. für. prakt. Chem.*, 1936, **136**, 1.
(77) Herndon et Reid, *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 3069.
(78) Pyl, *Ber.*, 1927, **60**, 1133.
(79) Fuchs, *Ber.*, 1927, **60**, 1663.
(80) Peytral, *Bull. Soc. chim.*, [4], **29**, 45.
(81) Hurd et Bennett, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 1200.
(82) Banus, *Am. Soc. Espana*, 1914, **12**, 164.
(83) Lowe-James, *J. amer. chem. Soc.*, 1923, **45**, 2666.
(84) Bell, Kenyon et Robinson, *J. chem. Soc.*, 1926, p. 1242.
(85) Hiedemann, *Ann. Phys.* [5], 2, 230.
(86) Muller et Banninger, *Helv. chim. Acta.*, **10**, 765.
(87) Fichter et Erlenmeyer, *Helv. chim. Acta*, **9**, 151.
(88) Reich, *C. R.*, **177**, 323.
(89) Kozaka, *J. Soc. Chem. Ind. Japan.*, 1928, **31**, 125 B; *J. Fuel. Soc. Japan.*, 1929, **7**, 121.
(90) Fichter et Fritsch, *Helv. chim. Acta.*, **6**, 336.
(91) Fichter et Erlenmeyer, *Helv. chim. Acta*, **9**, 148.
(92) Reynhart, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1927, **46**, 69.
(93) Gelissen et Van Roon, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.*, 1924, **43**, 365.
(94) Rey, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1927, **46**, 58.
(95) Gelissen et Hermans, *Ber.*, 1925, **58**, 290; 1925, **58**, 293; 1925, **58**, 764.
(96) Pummerer et Bittner. *Ber*,, 1924, **57**, 87.
(97) Fischer, Schrader et Meyer, *Abh. kenntnis Kohle*, 1922, **5**, 420.
(98) Fuchs, *Ber.*, 1928, **61**, 2599.
(99) Ray-Dutt, *J. ind. Chem. Soc.*, 1928, **5**, 106.
(100) Schall, *Z. Elektrochem.*, **28**, 508.
(101) Gatterman-Erhardt, *Ber.*, 1890, **23**, 1226.
(102) Gerngross et Dunkel, *Ber.*, 1924, **57**, 742; *Ber.*, 1924, **57**, 746.
(103) Gerngross, Schachnow, Jonas et Dunkel, *Ber.*, 1924, **57**, 749.
(104) Pummerer et Coll., *Ber.*, 1922, **55**, 3104.
(105) Neogi et Mitra, *J. chem. Soc.*, 1928, p. 1332.
(106) Brydowna, *Roczn. Chem.*, 1928, **7**, 443.
(107) Busch et Schmidt, *Ber.* 1929, **62**, 2614; *Ber.*, 1929, **62**, 2618.
(108) Bachmann et Clarke, *J. amer. chem. Soc.*, 1927, **49**, 2093.
(109) Kuhn, *Ann.*, **475**, 135.
(110) Sircar et Majundar, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1928, **5**, 417.
(111) Nosaki, Tamura, Harada et Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1960, **33**, 1329.
(112) Pummerer et Bittner, *Ber.*, 1924, **57**, 87.
(113) Porter et Steel, *J. amer. chem. Soc.*, 1920, **42**, 2652.
(114) Gilman, et Coll., *Rec. Trav. chim. Pays-Bas.*, 1929, **48**, 155; 1936, **55**, 821.
(115) Muller et Topel, *Ber.*, 1939, **72**, 273.
(116) Hock et Ernst, *Ber.*, 1959, **92**, 2716.
(117) Michailenko et Sassypkina, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1923, **53**, 343.
(118) Sakellarios, et Kyrinis, *Ber.*, 1957, **57**, 324.
(119) Bennet et Turner, *J. chem. Soc.*, 1914, p. 105; 1914, p. 1057.
(120) Cotton, *Chem. Reviews.*, 1955, **55**, 571.
(121) Supniewski, *Roczn. Chem.*, 1928, **7**, 174.
(122) Gardner et Borgstrom, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 3376.
(123) Sarry et Kanke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1958, **296**, 229.
(124) Coleman et Hauser, *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 1196.
(125) Gilman et McCracken, *J. amer. chem. Soc.*, 1927, **49**, 1058; 1929, **51**, 825.
(126) Gilman et Pickens, *J. amer. chem. Soc.*, 1925, **47**, 2408.
(127) Gilman et Adams, *J. amer. chem. Soc.*, 1925, **47**, 2818.
(128) Boyd et Hatt, *J. chem. Soc.*, 1927, p. 909.
(129) Wedekind et Schenk, *Ber.*, 1921, **54**, 1609.
(130) Rheinboldt et Kirberg, *J. Prakt. Chem.*, 1918, 2, **118**, 13.
(131) Tchitschibabin et Sergejew, *Ber.*, 1926, **59**, 658.
(132) Koutonska, *Rocsn. Chem.*, 1929, **8**, 571.
(133) Gaddem et French, *J. amer. chem. Soc.*, 1927, **49**, 1295.
(134) Reich, *C. R.*, 1923, **177**, 322.
(135) Wittig et Lehman, *Ber.*, 1957, **90**, 875.
(136) Champetier et Smarczewska, *C. R.* ,1945, **220**, 891.
(137) Kharasch, et Coll., *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2316; 1943, **65**, 498.
(138) Gilman et Lichtenwalter, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 957.
(139) Cannon et Sutherland, *Spectrochim. Acta*, 1951, **4**, 373.
(140) Colichman et coll., *Anal. chim. Acta.*, 1957, **16**, 250.
(141) Peregudov, *Optics and Spectroscopy*, 1960, p. 155.
(142) Berlin et Parini, *Izvest Vysok. Uchebn Zaved. Khim i khim teckhnol.*, 1958, **1**, 122.
(143) Hill et Goldsmith, *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 238.
(144) Gilman, *Organic Chemistry*, 2nd édition Wiley and Sons. Inc. New-York, 1947, p. 539.
(145) Bockmuhl et Ehrhart, Brevet Français 736428.
(146) Gilman, Pacevitz et Baine, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 1514.
(147) Ducelliez et Raynaud, *C. R.*, 1914, **158**, 576; *C. R.*, 1914, **158**, 2002; *Bull. Soc. chim.*, (IV) **13**, p. 815.
(148) Gilman, Beel, Brannen et Bullock, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1499.
(149) Gilman, Langham et Moore, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 2327.
(150) Fernandes, *Gazz. chim. ital.*, 1926, **56**, 416.
(151) Kortum et Schlotter, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 353.
(152) Kortum et Braun, *Liebig's Ann.*, 1960, **632**, 104.
(153) Kortum et Schreyer, *Angew. Chem.*, 1955, **67**, 694.
(154) Young, du Vall et Wright, *Anal. Chem.*, 1951, **27**, 173.
(155) Whiffen, *Spectrochim. Acta.*, 1955, **7**, 253.
(156) Barnes, Gore, Liddel, Van Zandt et Williams, *Infrared spectroscopy* (Rheinhold Inc. 1944).
(157) Randall, Fowler, Fuson et Dangl, *The Infra-Red. Determination of Organic Strucures* (Van Nostrand, 1949).
(158) Colthup, *J. Opt. Soc. Am.*, 1950, **40**, 397.

(159) Josien et Lebas, *Bull. Soc. chim.*, 1956, p. 53.; *C. R.*, 1955, **240**, 181.
(160) Fuson et Josien, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **78**, 3049.
(161) Lecomte et Depaigne-Delay, *J. Phys. Radium.*, 1946, **7**, 38.
(162) Bellamy, *The Infra red Spectra of complex Molecules* John Wiley and Sons, 2nd éd., 1959, p. 64.
(163) Randle et Whiffen, *Molecular spectroscopy. Inst. of Petroleum*, 1955, p. 111.
(164) Whiffen, *J. chem. Soc.*, 1956, p. 1350.
(165) Randle et Whiffen, *Trans. Faraday. Soc.*, 1956, **52**, 9.
(166) Kubelka et Munk, *Z. Techn. Physik.*, 1931, **12**, 593.
(167) A. Schuster, *Astrophysic. J.*, 1905, **21**, 1.
(168) Willemart, *Bull. Soc. chim.*, 1936, **5**, **3**, 1888.
(169) Willemart, *C. R.*, 1929, **188**, 990.
(170) Yu Liang-Tsé, Thèse de l'Université de Paris sous la Direction du Professeur G. Champetier, Juin, 1962.
(171) Buvet, Yu Liang-Tsé, *C. R.*, 1960, **251**, 2520.
(172) Marx et Bruma, *Archives des Sciences*, 1958, **11** (fascicule spécial 136).
(173) Mulliken, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 600, 4493.
(174) Mulliken, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 811.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Propriétés électriques et photoélectriques des porphirines de synthèse* ».

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 10 octobre 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN ROCHE.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, LUISANT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1963).